J. MERO

THE MINERAL RESOURCES OF THE SEA

Amsterdam — London — New York

1965

ДЖ. МЕРО

МИНЕРАЛЬНЫЕ БОГАТСТВА ОКЕАНА

Перевод с английского
И. М. Варенцова

Предисловие и редакция
К. К. Зеленова

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ПРОГРЕСС»
МОСКВА 1969

Более полстолетия ученые обсуждают возможности использования минеральных богатств Мирового океана. На океаническом дне находятся колоссальные накопления фосфоритов, руд марганца, кобальта, никеля, меди, количества которых многократно превышают запасы этих металлов на континентах. В прибрежных областях океана известны крупные месторождения нефти, газа, серы, цветных, редких металлов, редкоземельных элементов. В океанской воде заключено более 70 химических элементов. Однако все эти минеральные ресурсы остаются пока не использованными. В ближайшие годы многие страны приступают к освоению природных богатств моря, причем масштабы ассигнований соизмеримы с затратами на исследование космоса.

Для СССР, который обладает огромной береговой линией, открываются неоценимые перспективы в этой области.

Предлагаемая вниманию читателей книга является пока единственной в мировой литературе сводкой, в которой достаточно полно обобщены данные о качестве, запасах и технолого-экономических возможностях использования минеральных богатств океана. Особое внимание уделено железо-марганцевым конкрециям.

Книга, несомненно, интересна для географов, геологов, геохимиков, океанологов и специалистов горнорудной промышленности.

Редакция литературы по географии

2-8-3
122—68

Содержание

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Книга Джона Меро «Минеральные богатства океана» отличается от многих вышедших к настоящему времени сводных работ по геологии и химии океана своей чрезвычайно острой направленностью. По существу, это первая, подкрепленная многочисленными более или менее реальными расчетами, сводка о том, какими минеральными ресурсами располагает человечество в океане.

Такая направленность определила весьма широкий круг вопросов, поднятых автором. Действительно, проблема использования минеральных богатств океана — дело не одних только исследователей-поисковиков, в ее решении необходимо равное участие и инженеров, создающих горнодобывающие механизмы, и технологов, ищущих пути использования сырья, и экономистов, определяющих целесообразность тех или иных разработок. Сочетая в одном лице многолетний опыт исследователя-океанографа и специалиста по вопросам техники и экономики извлечения минералов со дна моря, Меро создал монографию, одинаково интересную и нужную не только морским геологам, но и горнякам и экономистам.

«Океан — это грандиозное хранилище минеральных богатств, составляющих основу индустрии». Раскрытию этого тезиса, высказанному на первой же странице, подчинена вся монография. Книга рассказывает о том, какие минеральные компоненты, в каких количествах, каким способом и насколько рентабельно можно извлекать из океана уже сегодня и в каком направлении должна развиваться техническая мысль завтра.

Привлекательны простота и четкость подхода Меро к проблеме. Автор выделяет в океане пять областей, в которых господствуют определенные физико-химические условия: морские побережья, морская вода, континентальные шельфы, донные глубоководные осадки и, наконец, коренные породы, залегающие под осадками. В каждой из выделенных областей минеральные компоненты обладают некоторым условным единством своего физико-химического состояния и, стало быть, могут извлекаться сходными технологическими методами.

Главы, соответствующие описаниям этих пяти областей, содержат значительное количество фактов, кропотливо собранных воедино из разных источников и обработанных с экономической точки

зрения. Напомним, что каждый факт о минеральном составе дна океана достается исследователям тяжелым и упорным трудом. По горькому замечанию известного американского океанолога Менарда, океан для геолога представляет собой «...совершенно излишний фильтр, затрудняющий получение и так не очень обильной информации со дна». Наука о формировании осадков океана на широких его просторах и больших глубинах по-серьезному еще не вышла из стадии сбора фактических данных. Поэтому проведенный Меро синтез имеющихся фактов чрезвычайно своевременен. Эта работа раскрывает величие минеральной сокровищницы океана совершенно в новом свете, нацеливая на необходимость скорейшего и планомерного комплексного освоения его богатств.

Область морских побережий хранит минералы, издавна волнующие человечество. Золото, платина и алмазы; касситерит, шеелит, вольфрамит и монацит; колумбит, магнетит, ильменит и циркон — все эти минералы на протяжении многих десятилетий успешно добываются в естественных пляжевых шлихах, созданных вековой волноприбойной деятельностью океана. Но уровень океана не стабилен, существуют более древние, затопленные пляжи. Они могут быть даже гораздо продуктивнее, чем современные. Это подтверждается опытом плавучей алмазодобывающей фабрики, перерабатывающей затопленные галечники близ устья реки Оранжевой (700 каратов ювелирных алмазов в сутки), разведкой морских золотоносных песков у побережья Аляски, добычей магнетитовых песков в прибрежных водах Японии. Первое опытное разведочно-эксплуатационное предприятие по добыче со дна моря титансодержащих песков организовано в Советском Союзе. Существенной особенностью подводных рудников является их неистощимость, ибо залежь разрабатывается в процессе своего формирования и извлеченные компоненты восполняются. Успех этих разработок определяется многосторонней разведкой и применением специфической горнорудной техники.

Многообещающим объектом эксплуатации, по мнению Меро, является сама океанская вода, в которой растворено более 70 различных элементов. В настоящее время промышленно извлекается только четыре: натрий и хлор (поваренная соль), соединения магния и бром. Добыча остальных элементов сопряжена с техническими трудностями, затраты на преодоление которых значительно превышают ценность извлекаемого компонента. Тем не менее многие растворенные в морской воде элементы следует уже рассматривать как реальные минеральные ресурсы будущего. Применение ионнообменных смол, которые можно наносить на корпусы кораблей или контейнеры, расставленные на путях океанских течений, а также все возрастающие масштабы переработки океанских вод прибрежными электростанциями и опреснительными установками должны привести попутно к промышленно-рентабельному извлечению не только магния и брома, но и существенных количеств бора, меди, урана, молибдена, серебра. Расчеты Меро по этому поводу достаточно убедительны.

Минеральные богатства континентального шельфа интенсивно разрабатываются уже в настоящее время. Полезные компоненты обнаружены здесь как в коренных породах, подстилающих осадки океана, так и в самих океанских осадках. Многие прибрежные месторождения продолжаются в коренных породах шельфа, так как эта область, по существу, представляет собой затопленную океаном часть континента. Таковы угольные месторождения Японии и Англии, железорудное месторождение острова Ньюфаундленд. Известны жильные залежи магнетита под дном Финского залива, скопление серы в подводных соляных куполах Мексиканского залива (месторождение Гранд-Айл, третье по запасам в США). Особое значение приобретает обнаруженная в подводных структурах шельфа нефть, добыча и разведка которой ведется сейчас в Мексиканском заливе, у Калифорнийского побережья, в районе Аляски, в Персидском заливе, в Северном море и во многих других районах мира. Уже совершенно ясно, что потенциальные запасы нефти в структурах континентального шельфа далеко превосходят разведанные нефтяные запасы суши: по данным съезда Американского нефтяного института в Чикаго (1949), запасы нефти на шельфе Мирового океана составляют около 120 млрд. *т* против 44 млрд. *т* наземных запасов всех капиталистических стран, вместе взятых.

Разрабатываются и осадки шельфа, в образовании которых участвуют терригенный материал разрушающихся континентов и хемогенные продукты океана.

Подводные россыпи ценных минералов приурочены к определенным материковым провинциям и непосредственно связаны с ними особенностями подводного рельефа и законами гидродинамики. Особый интерес в этом отношении представляет древний аллювий некоторых затопленных речных долин, продолжающихся по шельфу иногда на расстояние нескольких сотен миль и отчетливо выраженных в рельефе дна. Именно так продолжаются «под морем» алмазоносные реки Африки, золотоносные и платиноносные реки Аляски, оловоносные реки Юго-Восточной Азии. Многие из этих речных долин сейчас разведываются, а некоторые уже эксплуатируются. Разрабатываются платиновые россыпи на подводном продолжении Салмон-Ривер (Аляска), из аллювиальных отложений близ Таиландского побережья с глубины 30—40 *м* извлекается касситерит. Оловосодержащие минералы добываются со дна моря также близ острова Биллитон (Индонезия), где они концен-

трируются в осадках подводных долин между выступами затопленного гранитного массива.

Среди хемогенных осадков океана на шельфе особого внимания заслуживают залежи конкреций фосфоритов, обнаруженные близ берегов Японии, Южной Африки, вдоль восточного и западного побережий Американского континента и в ряде других мест. Конкреции фосфоритов располагаются густыми скоплениями в верхнем слое осадка на глубинах 50—2500 *м* без какой-либо отчетливой связи с рельефом дна, но обязательно в областях активного проявления океанских донных течений. Запасы фосфоритовых конкреций океанского шельфа весьма существенны и могут выгодно эксплуатироваться. Так, около 6 тыс. кв. миль дна океана, примыкающего к берегам Южной Калифорнии, покрыто фосфоритовыми конкрециями с общими запасами порядка 1 млрд. *т*. На отдельных разведанных участках этой зоны (например, район банки Фортимайл) поверхностная концентрация конкреций составляет в среднем 107 *кг* на 1 *кв. м*. Общая площадь Южнокалифорнийского прибрежья, в пределах которой, по данным Меро, оправдана промышленная эксплуатация фосфоритовых накоплений, составляет 36 тыс. кв. миль; подсчитано, что эксплуатация всего 10% наиболее удобных для разработки разведанных участков может обеспечить ежегодную добычу 500 тыс. *т* фосфоритов в течение 200 лет. В целом же на континентальных шельфах земного шара Меро по аналогии с океанскими месторождениями у берегов Калифорнии предполагает не менее 30 млрд. *т* промышленных запасов фосфоритов. При современных темпах потребления, по мнению автора, этих запасов вполне хватило бы для удовлетворения мировой потребности в фосфоритах на 200 лет.

Полезными ископаемыми можно считать теперь и глубоководные осадки ложа океана, представленные в основном биогенными илами и красными глинами. Существенно, что добыча глубоководных осадков уже не является технической проблемой: себестоимость подъема ила со дна океана на его поверхность составляет примерно 1 долл. на тонну. Запасы же разнообразных илов на ложе океана весьма велики. Так, количество карбонатных биогенных (глобигериновых) илов составляет 10^{16} *т* и ежегодно увеличивается на 1,5 млрд. *т* (на всем земном шаре ежегодно добывается около 200 млн. *т* известняка); кремнистые диатомовые илы (запасы 10^{13} *т*) могут с успехом конкурировать с добывающимся на суше диатомитом как по качеству, так н по стоимости продукции. Серьезным резервом металлургии могут служить красные глубоководные глины (запасы 10^{16} *т*, годовой прирост — 5×10^8 *т*), содержащие около 5% гидроокислов марганца в виде мелких зерен диаметром до 0,5 *мм*. Исследования показали, что непосредственно с этими зернами в красных глинах связаны другие ценные элементы: медь, никель, кобальт. Остальная часть красных глин содержит повышенные количества глинозема (15—25%), который в будущем может быть использован алюминиевой промышленностью.

Однако наиболее важными глубоководными осадками океана с экономической точки зрения (с учетом технических возможностей добычи) являются марганцевые и железо-марганцевые конкреции, в изобилии встречающиеся в верхней пленке осадка. Они не связаны с каким-либо определенным типом илов, хотя явно тяготеют к красным глубоководным глинам. Наибольшее содержание конкреций характерно для центральных областей Тихого океана (8—38 *кг/м*^{2}, в среднем 14,5 *кг/м*^{2}); общие запасы для одного только Тихого океана исчисляются в $1{,}66 \times 10^{12}$ *т*.

Обнаруженные почти 100 лет назад экспедицией «Челленджер», эти образования до сих пор привлекают внимание исследователей и вызывают множество дискуссий. Опираясь на собственные наблюдения, Меро сумел собрать и проанализировать большое количество сведений, разбросанных по многим океанологическим работам. Достаточно сказать, что в одной из многочисленных таблиц им сведены полные анализы конкреций по 166 станциям различных исследователей Тихого океана. Разделы, посвященные описанию и методам разработки глубоководных железо-марганцевых конкреций, составляют основную и наиболее ценную часть книги.

Обстановка формирования железо-марганцевых конкреций на дне океана показана Меро весьма рельефно. Конкреции образуются на различных по морфологии рельефа и составу вмещающих («сопутствующих») илов участках дна океана, но обязательно в окислительной среде при заметном перемещении придонных масс воды и ослабленной общей седиментации. Размеры конкреций колеблются от долей миллиметров до стяжений весом 40—50 *кг* и сплошных марганцевых корок на подводных скалах. Ядрами конкреций служат обломки глубокоизмененных силикатных пород и пемзы, зубы акул и других рыб, кости китов, раковины фораминифер, кремневые и известковые губки, наконец, марганцевые же микроконкреции. Окислы марганца накапливаются на дне на поверхностях скальных обнажений и на различных предметах, сброшенных с судов в море. «В сущности,— пишет Меро,— ядром конкреции может быть любой твердый объект». Скорость формирования конкреций резко различна. Широко известны работы Петтерсона (1943), фон Буттлара (1950) и Голдберга (1961), где рассчитан весьма медленный рост конкреций — 1 *мм* в 1000 лет, 1,3 *мм* в 1000 лет, 1 *мм* в 100 000 лет. Меро, однако, удалось установить, что существуют гораздо более высокие скорости накопления марганца и железа на дне океана. Так, на осколке снаряда времен

первой мировой войны им обнаружена корка железо-марганцевых окислов толщиной 3 *см* (скорость накопления 6 *см* за 100 лет), а на снаряде второй мировой войны, поднятом с банки Фортимайл, характеризующейся резко окислительными условиями и большой скоростью водных течений, оказалась корка толщиной около 1,5 *см* (почти 10 *см* за 100 лет). Эти очень важные наблюдения дают Меро основание рассматривать механизм формирования конкреций весьма однозначно, а именно как результат непосредственного выделения коллоидов железа и марганца из воды океана. При этом он полностью разделяет точку зрения Краускопфа (1956) и Голдберга и Аррениуса (1958) о преобладающем значении адсорбционных процессов, приводящих к накоплению в конкрециях не только железа и марганца, но также и кобальта, свинца, цинка и многих других рассеянных в океанской воде элементов. Меро указывает по крайней мере 15 различных химических и физических факторов, влияющих на образование конкреций. Наиболее важные из них — pH и Eh поверхностного слоя океанского дна, химические и физические свойства коллоидов, концентрация коллоидов в морской воде, размер ионов, природа зарядов поглощающих золей и поглощаемых ионов и т. д. и т. п. К сожалению, все эти весьма существенные факторы, в большинстве своем ускользающие от внимания исследователей, оцениваются лишь качественно. Выяснение действительной роли каждого из них — неотложная задача будущих экспериментальных работ.

Обширные океанографические и аналитические материалы, синтезированные Меро, дали возможность выделить в Тихом океане ряд областей, характеризующихся определенными особенностями химического состава глубоководных конкреций. Оказалось, что к береговым частям океана тяготеет область высокожелезистых конкреций (Fe — 28,3%, Mn/Fe — 0,79), а близ западных берегов Американского континента располагается область высокомарганцевых конкреций (Mn — 49,8%, Mn/Fe — 29,8); конкреции областей, наиболее удаленных от островов и берегов континентов, содержат большие количества никеля (1,52%) и меди (1,13%), а конкреции впадин центральных частей Тихого океана характеризуются высоким содержанием кобальта (0,7—2,1%, в среднем 1,2%). Области эти, естественно, выделены условно, границы между ними расплывчаты и переходы постепенны. Известны накопления железо-марганцевых конкреций и в Индийском и в Атлантическом океанах, но изучены они там гораздо меньше. В целом запасы железо-марганцевых конкреций в океанах поистине грандиозны. Даже если рентабельным для добычи окажется всего лишь 1% залежей, установленных на дне одного только Тихого океана, то и тогда мировое потребление марганца и других метал-

лов, содержащихся в конкрециях, будет обеспечено (при современных темпах потребления) на тысячи лет.

В заключительных главах Меро выясняет перспективы техники и экономики извлечения полезных ископаемых со дна океана, особенно останавливаясь на возможностях добычи глубоководных железо-марганцевых конкреций. Рассматривая и сравнивая разнообразные методы разработок — многоковшовое и канатное драгирование, эрлифтовую перекачку, гидравлическое драгирование,— Меро, по сути дела, закладывает теоретические основы новой, подводной, отрасли горнодобывающей промышленности. Подводные разработки чрезвычайно рентабельны: расчеты показывают, например, что при гидравлическом драгировании на глубине 10 000 футов стоимость добычи конкреций составит всего 3,35 долл. за тонну. Разработка минерального сырья в океане много проще, чем на суше: в океане не нужны трудоемкие вскрышные работы, нет необходимости в применении взрывчатых веществ и в бурении. Качество и физические характеристики залежей дна океана отличаются поразительным постоянством на громадных площадях, причем товарный продукт составляет около 75% добытого и отгруженного материала. Все это наряду с другими не менее значительными преимуществами разработки подводных залежей по сравнению с существующими на континентах рудниками определенно свидетельствует, что конкреции океанского дна представляют собой значительно более дешевый источник марганца, никеля, кобальта, меди и, возможно, других металлов по сравнению с рудами, добываемыми в настоящее время на суше.

Многочисленные экономические подсчеты Меро вскрывают еще одно замечательное своеобразие глубоководных залежей железо-марганцевых конкреций как существенных минеральных ресурсов. Сравнивая скорости накопления различных металлов в океане и темпы их потребления, Меро показывает, что марганец, например, накапливается в 3 раза быстрее, чем его потребляет человечество, кобальт и медь — в 4 раза и так далее. Иными словами, подводные залежи, несмотря на их разработку, будут, как это ни парадоксально, неуклонно расти, а не истощаться.

Курьезом для советского читателя звучит нотка беспокойства за возможное «перепроизводство» и возникающие в связи с этим «проблемы сбыта» металлов. Если будет планироваться разработка среднего качества конкреций «...с целью на 100% удовлетворить потребность США в никеле, одновременно будут также добываться такие количества металлов, которые соответствуют 300% годового потребления марганца США, 200 — кобальта, 100 — титана, 300— ванадия, 500% — циркония и т. д.». Но в конце концов и это «беспокойство», по мнению Меро, излишне, ибо состав конкреций

океанского дна, к счастью, существенно меняется от одного участка к другому. Очевидно, можно выбрать такой район для разработки конкреций, «где состав конкреций позволит поставлять на рынок требуемый металл с учетом его потребностей, не опасаясь при этом перепроизводства какого-либо другого продукта».

И еще один вопрос освещает Меро — вопрос о праве прибрежных государств на разведку и разработку минеральных богатств океанов. Притязания некоторых правительств и промышленных компаний на прибрежные воды, еще ранее вызванные интенсивным расширением рыболовства, еще более усилились в связи с обнаружением доступных для разработки минеральных богатств шельфа. Борьба нефтяных монополий отдельных штатов Америки со своим федеральным правительством за право эксплуатации подводных нефтяных структур, одностороннее заявление президента Трумэна в сентябре 1945 г. о праве на собственность государства минеральных ресурсов в недрах и на поверхности шельфа, самостоятельное расширение зоны прибрежных вод странами Латинской Америки, споры стран Балтийского моря за право на разработку нефтяных богатств под его водами явились отголосками этих притязаний, нарушивших традиционные представления о «прибрежных» и «открытых» водах. В этих условиях конференция 88 стран приняла в 1958 г. в Женеве Закон моря, одним из документов которого явилась Конвенция о континентальном шельфе. По этой конвенции прибрежное государство получило суверенные права на ведение поисково-разведочных работ в пределах примыкающего континентального шельфа и на разработку его естественных богатств. Континентальный шельф в этой конвенции определен как «поверхность и недра морского дна подводных районов, примыкающих к берегу, но находящихся вне зоны территориального моря, до глубины 200 *м*, или за этим пределом, до такого места, до которого глубина покрывающих вод позволяет разработку естественных богатств этих районов».

В соответствии с этой конвенцией Четвертая сессия Верховного Совета СССР утвердила как закон СССР Указ Президиума Верховного Совета СССР от 6 февраля 1968 г. «О континентальном шельфе Союза ССР». По этому закону «Континентальным шельфом СССР являются поверхность и недра морского дна подводных районов, примыкающих к побережью или к островам СССР, но находящихся вне зоны территориального моря, до глубины 200 *м*, или за этим пределом, до такого места, до которого глубина покрывающих вод позволяет разработку естественных богатств этих районов. Поверхность и недра морского дна впадин, расположенных в сплошном массиве континентального шельфа СССР, независимо от их глубины, являются частью континентального шельфа СССР».

Как и другие страны, СССР осуществляет суверенные права над континентальным шельфом, примыкающим к внешней границе территориального моря СССР, в целях разведки и разработки его естественных богатств. Океан за пределами континентального шельфа остается таким же общим, как Антарктида, Луна и Космос. В этом аспекте широкое развитие советской поисковой и горнодобывающей морской техники уже сейчас приобретает не менее важное экономическое значение, чем, скажем, расширение рыболовного и китобойного промыслов. Для примера можно сказать, что США к настоящему времени построили и проектируют более 30 новых судов специально для поиска полезных ископаемых на дне моря до глубины 600 *м*.

Научный комитет по океаническим исследованиям Международного совета научных обществ при ЮНЕСКО подготовил обширный документ — Проект общего научного плана исследований Мирового океана. «Точно так же, как все люди дышат одним воздухом и как шторм над Новой Англией может начаться в Японии, так и воды океанов нераздельны и явления в одной их части в конце концов находят отголосок на огромных расстояниях. Поэтому изучение моря является естественной областью международного научного сотрудничества. Более того, сотрудничество это просто необходимо, если мы хотим, чтобы наши познания об океанах отвечали потребностям современного человечества. Океаны принадлежат не одному человеку и не одной нации, они служат многим людям и многим нациям», — пишут авторы этого документа. Большая роль в проекте отводится проблеме изучения минеральных богатств океана, сулящей большую экономическую выгоду. Рассматривая перспективы извлечения и промышленного использования уже известных растворенных элементов морской воды, разведанных донных отложений больших глубин и рыхлых осадков шельфа, авторы считают, что «научные исследования в области геологии и минералогии [дна океана.— *К.З.*] с бюджетом в несколько миллионов долларов в год, направленные главным образом на установление мест залегания полезных ископаемых на континентальных шельфах, могли бы лечь в основу новой промышленности с валовой продукцией в пределах ближайшего десятилетия по крайней мере 50 млн. долл. в год». Часть этой прибыли может быть направлена на новые исследования. Еще не изучены, например, сульфидные минералы впадин Черного моря, глубоководного желоба Караяка у побережья Венесуэлы и т. п. А эти сульфиды, возможно, содержат радиоактивные элементы, которые можно будет добывать побочно. Эти и подобные им проблемы еще ждут океанологов. «Мы не должны закрывать глаза на неожиданное, как, например, на то, что на дне глубоких морей могут находиться

гигантские железо-никелевые метеориты», — напоминают авторы проекта.

Здесь уместно сказать, что советские ученые уже внесли определенный вклад в дело познания строения и осадков дна Мирового океана. Двадцатилетние исследования советского экспедиционного судна «Витязь» дали возможность составить подробную карту рельефа океанского дна, карты распределения донных осадков, серию карт распределения концентраций различных элементов в донных осадках. Именно советские океанологи Н. С. Скорнякова и Н. Л. Зенкевич дали первую оценку колоссальных запасов железо-марганцевых конкреций дна Тихого океана. Исследованиями П. Л. Безрукова, Н. С. Скорняковой, П. Ф. Андрущенко и их товарищей выявлены строение и минералогия железо-марганцевых конкреций, выяснены закономерности размещения их в рельефе и на площади дна Тихого океана. Начато в нашей стране и освоение прибрежных подводных россыпей — первые шаги в этом направлении делаются на Балтике и в дальневосточных морях.

Результаты работы «Витязя», частично использованные Меро в своей сводке, широко известны советским исследователям. Это позволяет достаточно снисходительно отнестись к некоторой схематизации, допущенной Меро в изложении общих сведений о геохимии океана, строении земной коры под океаном, распространении и литологии основных типов донных осадков и т. д. Эти сведения носят в работе сугубо вспомогательный характер и привлечены Меро главным образом как фон, на котором развертывается показ богатств океана. Однако один из вопросов, лишь вскользь затронутых Меро, исключительно важен, до конца еще не ясен исследователям и поэтому является предметом довольно широкой и оживленной дискуссии. Речь идет об источнике вещества хемогенных полезных ископаемых дна океана.

До последнего времени основными источниками минеральных компонентов океана считались материки, поставляющие разнообразные вещества в ходе интенсивной абразии, а основным геохимическим процессом океана предполагалась переработка и перераспределение поступившего с суши материала в соответствии с законами гидродинамики и гидрохимии. Дно океана рассматривалось в связи с этим всего лишь как пассивная область седиментации —«бассейн стока».

Сейчас, однако, накопилось уже немало фактов, свидетельствующих о широком развитии на дне океанов существенно иного процесса — подводного вулканизма. Оказалось, что именно подводные вулканы создали в океанах многочисленные вулканические острова и грандиозные подводные горы, число которых в одном только Тихом океане достигает десятка тысяч. Американский

океанолог Менард, установивший недавно, что подавляющее большинство подводных гор представляют собой вулканические аппараты, сформировавшиеся на дне океана, считает, что вулканические пароксизмы на океанском дне проявляются значительно более мощно, чем на суше. По его подсчетам, объем лавового материала, извергнутого подводными вулканами в течение 10^8 лет, соответствует объему материковых лав, изливавшихся в течение 3×10^9 лет. Таким образом, подводный вулканизм представляется теперь примерно в 30 раз более интенсивным, чем наземный. Это обстоятельство заставляет думать о вероятности поступления в океан разнообразных продуктов вулканической деятельности непосредственно из магмы, подстилающей ложе океана. Так, выявился новый источник наполнения массы океанских вод различными элементами, причем роль и значимость этого источника в сравнении с речным стоком в настоящее время оживленно обсуждается и разными исследователями расценивается по-разному.

К сожалению, Меро в своей работе ограничился лишь кратким перечислением возможных источников минеральных компонентов океана. Поэтому издательство сочло целесообразным дополнить книгу рядом журнальных статей других зарубежных авторов, освещающих именно эту сторону вопроса. Статьи эти, вышедшие из печати после сводки Меро, интересны советскому читателю еще и тем, что показывают разнообразные пути, которыми зарубежные исследователи пытаются подойти к решению проблемы возникновения рудных накоплений на дне океана и к пониманию особенностей формирования солевого состава океанических вод.

Э. Бонатти и Р. Нейаду в статье «Происхождение марганцевых конкреций на дне океана» пришли к выводу, что формирование марганцевых конкреций на дне Тихого океана происходит под влиянием подводного вулканизма, причем основным механизмом мобилизации вещества марганцевых конкреций авторы считают экстрагирование железа и марганца океанской водой из извергающейся на дне горячей лавы. Основываясь на детальных петрологических и петрографических наблюдениях, Бонатти и Нейаду устанавливают прямую связь между железо-марганцевыми конкрециями и продуктами изменения лав подводных извержений («гиалокластитами»), представленными палагонитом, нонтронитом и цеолитами. Эта связь видится авторам не только в частой пространственной ассоциации скоплений марганцевых конкреций с гиалокластитами и другими продуктами подводных извержений, но и непосредственно в конкрециях, из которых можно составить непрерывный ряд образцов, изменяющихся от гиалокластитов с ничтожными сегрегационными выделениями окислов железа и марганца до железо-марганцевых конкреций с незначительными

остатками гиалокластитов. Обогащение железо-марганцевых конкреций никелем, кобальтом, медью, свинцом и другими элементами, по Бонатти и Нейаду, также обязано процессам вулканизма.

Дж. Аррениус, Дж. Меро и Я. Коркиш в статье «Происхождение марганцевых минералов океана» рассматривают проблему источника вещества железо-марганцевых конкреций в геохимическом аспекте. Справедливо полагая, что в снабжении океана марганцем участвуют как подводный вулканизм, так и речной сток, авторы сделали попытку найти критерии, позволяющие отличать марганцевые окислы, связанные с подводными извержениями, от окисных минералов марганца, вещество которых могло быть генетически связано с выветриванием на континентах. Наиболее совершенным элементом — индикатором, хранящим «память» о своем происхождении, оказался кобальт, присутствие которого наряду с двухвалентным марганцем указывает на низкие значения окислительно-восстановительного потенциала среды формирования, очевидно, свойственные областям подводного вулканизма. Отсутствие же кобальта и MnO в минеральной структуре окисла, наоборот, явно свидетельствует о высокой степени окисления марганца во время осаждения и может быть связано с медленным его накоплением из разбавленного раствора с обычной концентрацией кислорода. Проведенный под этим углом зрения анализ многочисленного материала показал, что обедненные кобальтом конкреции ($Mn/Co > 300$) распространены главным образом в периферических районах океана, в то время как подавляющая масса конкреций центральных глубоководных частей заметно обогащена кобальтом и, вероятнее всего, образовалась в результате быстрого осаждения весьма нестойкого двухвалентного марганца, привнесенного в ходе подводного вулканизма.

Д. Ф. Шутц и К. К. Турекьян, авторы статьи «Изучение географического и вертикального распределения некоторых рассеянных элементов в морской воде методом нейтронного активационного анализа», нашли новый оригинальный путь решения вопроса об источнике веществ, растворенных в океанской воде. Эти исследователи провели в водах Атлантического, Тихого и Индийского океанов более 750 достаточно точных определений содержания 18 различных рассеянных элементов, из которых наиболее неравномерно распределенными оказались никель, кобальт и серебро. Анализ размещения этих трех компонентов в водной массе океанов показал их полную независимость от речного стока. Установлено, например, что хотя в северную часть Атлантического океана попадает около 60% всех растворенных веществ континентального стока планеты, этот район отличается относительно низкими концентрациями кобальта, никеля и серебра по сравнению с глубинными водами центральных областей Индийского и Тихого океанов и Южной Атлантикой. Более того, воды Южной Атлантики, движущиеся в северном направлении, характеризуются более высокими концентрациями этих элементов, чем воды, идущие из Северной Атлантики на юг. Авторы приходят к выводу, что в центральной части Тихого океана из подводных вулканических очагов поступают столь значительные количества кобальта и никеля, что они доминируют в общем океанском балансе и существенно влияют на изменение концентраций этих элементов в располагающихся выше водах. Именно это обстоятельство, по мнению Шутца и Турекьяна, может объяснить также и несоответствие соотношения Mn/Co в глубоководных и прибрежных конкрециях, установленное Аррениусом, Меро и Коркишем.

Публикуемые статьи, естественно, лишь частично отражают обширные исследования, проводящиеся в океанах. Некоторым подспорьем читателю, который пожелал бы более подробно познакомиться с размахом ведущихся исследований, несомненно, может служить исчерпывающий список литературы, использованной как самим Меро, так и авторами дополняющих монографию статей. Тем не менее приведенные статьи убедительно показывают, что геохимические процессы океана, в ходе которых накапливаются грандиозные залежи полезных ископаемых, весьма самостоятельны, довольно сложны и требуют для своего познания разносторонних исследований. Теперь уже совершенно ясно, что гипотетический вывод об океанах как инертных «бассейнах стока» рушится под напором все новых и новых фактов.

Кстати сказать, исследование океанов почти во всех странах мира ведется в настоящее время в стремительном темпе. Буквально каждая океанологическая экспедиция приносит много неожиданного нового материала. Поэтому монографию Меро уже сейчас можно дополнить сведениями о целом ряде других замечательных фактов и открытий последних лет.

Советской вулканологической экспедицией в Индонезии детально изучен действующий подводный вулкан Бану Вуху. Оказалось, что эксгаляциями этого вулкана из недр Земли в океан ежегодно выносится до 9 тыс. *т* железа и марганца вместе с сопутствующими им элементами: германием, молибденом, свинцом, оловом, кобальтом и т. п. Железо и марганец выделяются из подводных гидротерм тончайшей коллоидной взвесью гидроокислов этих металлов, которая сорбирует многочисленные малые элементы и разносится течениями по океану. Совместные исследования американских, английских, западногерманских и шведских океанографических судов в Красном море выявили на глубине около 2000 *м* несколько обширных впадин с горячими рассолами и осадками окислов и суль-

фидов тяжелых металлов (железа, марганца, свинца и цинка), а также серебра и золота. Мощность рудного слоя на дне моря, по геофизическим данным, превышает 100 *м*, а общие запасы сульфидной руды, по предварительным подсчетам Геологической службы США, составляют около 130 млн. *т*. И наконец, в недавнем 43-ем рейсе «Витязя», закончившемся в мае 1968 г., на 3-километровых глубинах Тихого океана к западу от Гавайских островов были обнаружены залежи конкреций глубоководных фосфоритов, покрытых коркой марганца. Эта находка открывает совершенно новую страницу в науке о формировании морских фосфоритовых конкреций и заставляет думать, что известные фосфориты банки Агульяс, обнаруженные экспедицией «Челленджер» на глубине более 3000 *м* у основания континентального склона Африки близ мыса Доброй Надежды, не перемещены мутьевыми потоками, как полагает Меро, а также являются глубоководными образованиями. В этом же рейсе «Витязя» с плоской подводной горы Срединного Тихоокеанского хребта с глубины 3300—3800 *м* была поднята самая крупная в мире железо-марганцевая конкреция размерами 170 × 145 × 50 *см* и весом около 1 *т*, в ядре которой также оказался фосфорит.

Подобных открытий впереди еще очень и очень много. Но несмотря на это, книга Меро надолго останется надежным справочником-путеводителем по неисчерпаемым кладовым минеральных богатств океана и прочной основой для познания новых тайн океанских глубин.

К. Зеленов

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Осенью 1957 г. несколько профессоров Калифорнийского университета собрались в Скриппсовском океанографическом институте для выработки программы совместных исследований по извлечению минеральных компонентов моря. На конференции были представлены две университетские организации — факультет Технологии минерального сырья (Беркли) и Институт ресурсов моря (Сан-Диего). В обсуждении вопросов принимали участие профессора: П. Д. Траск, Х. Э. Хокс, П. Э. Витерспун из Беркли, а также С. Д. Вилок и В. Х. Менард из Сан-Диего. Первая часть программы работ ограничивалась экономическим анализом разработки марганцевых конкреций, залегающих на дне моря. Автор был приглашен в качестве ведущего исследователя этой темы, общее руководство которой осуществлялось профессором Хоксом. В отчете, где подводились итоги проведенных работ, указывалось, что добыча и переработка марганцевых конкреций как сырья для получения ряда металлов является технически осуществимой и экономически рентабельной. В ходе исследований выяснилось, что экономический интерес представляет также и ряд других компонентов океана. Поэтому программа научных работ при содействии Института ресурсов моря была расширена так, что стала охватывать все минеральные ресурсы моря. В этой книге приведена подавляющая часть оригинальных данных, накопленных в результате исследований, проводившихся на факультете Технологии минерального сырья и в Скриппсовском океанографическом институте.

Во время сбора материалов и при работе над предварительными отчетами автору помогало так много различных лиц, что перечисление всех их заняло бы слишком много места.

Всем этим лицам автор выражает большую признательность, но никоим образом не связывает их имена с теми, возможно неправильными, заключениями, к которым он мог прийти, либо с теми ошибками, которые он мог допустить.

Ньюпорт-Ньюс, Виргиния
Декабрь 1963 г.

Джон Л. Меро



Море — безграничная, неисчерпаемая сокровищница материальных богатств человечества.

ГЛАВА 1

ВВЕДЕНИЕ

Океан рассматривается учеными как колыбель жизни на Земле. Как мы теперь знаем, жизнь без океана вообще невозможна. Его роль на Земле весьма многогранна. Океан действует как грандиозный термостат, сглаживая температурные контрасты, которые господствовали бы на Земле без его смягчающего влияния. Океан — огромный резервуар, снабжающий водой землю, и без него континенты превратились бы в безжизненную пустыню. По океану осуществляются дешевые перевозки. Океан является ареной жизни человечества и служит для него как источником продуктов питания, так и местом свалки, куда люди сбрасывают отходы. И наконец, океан — это грандиозное хранилище минеральных богатств, составляющих основу индустрии.

Однако эксплуатация минеральных богатств океана ничтожна по сравнению с его потенциальными возможностями. Причина этого заключается в крайне малой его изученности и в слабом развитии методов разработки морских минеральных залежей. Еще не создана экономически рентабельная технология эксплуатации подводных месторождений, нет и острой экономической или политической необходимости разрабатывать их в настоящее время.

С точки зрения минеральных ресурсов, в океане можно выделить пять областей, в которых господствуют определенные физико-химические условия: морские побережья, морская вода, континентальные шельфы, донные осадки и коренные породы, залегающие под осадками. Множество разнообразных полезных компонентов извлекается в настоящее время из залежей в пределах первых трех областей. В связи с этим существует довольно большая литература, посвященная минеральному сырью этих океанических областей и методам его извлечения. В то же время крайне мало известно о коренных породах океанского дна, покрытых рыхлыми осадками. Несмотря на то что мощность пород, залегающих между неконсолидированными донными осадками и мантией, составляет в среднем около 3 *км*, до сих пор все еще не удалось поднять ни одного образца этих пород, хотя бы для того, чтобы произвести химический анализ.

В этой книге основное внимание уделяется морским донным осадкам. Столь подчеркнутый интерес к донным образованиям обусловлен тем, что в них за последние годы были найдены колос-

сальные запасы минерального сырья чрезвычайно большой экономической значимости. Кроме того, именно в этой области океана уже сейчас начаты разработки ряда полезных ископаемых.

Термин «минерал» автор относит к элементам или соединениям, которые имеют широкое использование или находятся в продаже в форме неорганического вещества, вне зависимости от того, образовалось ли это вещество в результате органических или неорганических процессов. В открытом океане, очевидно, преобладают биогенные процессы разделения и концентрации элементов. Основная роль в этих процессах принадлежит растительным и животным организмам. Такие вещества, как кальций и кремний, в грандиозных количествах экстрагируются из морской воды растениями и животными, создающими из них раковины или скелет. Другие элементы, как, например, медь, концентрируются и используются некоторыми животными в процессах обмена. Окисление ряда элементов, например марганца, либо поглощение органических частей комплексов, в форме которых эти элементы находятся в растворе, представляют собой жизненно важные процессы многих живых организмов, при этом некоторые элементы либо отлагаются и концентрируются в теле животного, либо, будучи преобразованными в нерастворимый осадок, рассеиваются в морской воде и медленно осаждаются на дно моря. Вещество погибшего животного или растения после разложения биогенного материала и ряда последующих диагенетических изменений можно рассматривать как неорганическое. Это целесообразно с точки зрения изучения такого вещества, как компонента полезного ископаемого.

Значение термина «минеральный ресурс» расплывчато и несколько туманно. Характер экономической системы, прогресс техники, политические условия в стране, цены и мириады других факторов — те неизвестные в сложном уравнении, которое следует решить, прежде чем ответить на вопрос, относится ли какое-то месторождение полезных ископаемых к минеральным ресурсам или нет. Иногда к ним добавляют также экономические проблемы сбыта, но это, очевидно, бывает не часто. Залежи полезных ископаемых могут быть причислены к минеральным ресурсам либо по крайней мере к потенциальным минеральным русурсам, если они расположены в каком-то определенном регионе, если разрабатываются в течение особого исторического отрезка времени или если их добыче благоприятствует политическое положение в стране. Например, никелевые месторождения Орегона или марганцевые залежи Невады, разрабатываемые согласно правительственным решениям и на выделенные субсидии, относятся в этом случае к минеральным ресурсам. Соединенные Штаты Америки располагают минеральными ресурсами, экономическое освоение которых, очевидно, будет продолжаться в течение многих тысяч лет. К числу их относятся запасы фосфатов на западе страны. Однако изменение экономических и технологических условий может существенно повлиять на оценку этих запасов. Так, многие залежи урана станут экономически нерентабельными в конце 60-х годов, когда истечет срок контрактов, заключенных с Комиссией по атомной энергии США. И напротив, грандиозные залежи низкокачественных медных руд на западе Соединенных Штатов, ранее считавшиеся малоперспективными, являются ныне ведущими в балансе запасов этого вида сырья. Подобная перемена в оценке этих залежей осуществилась благодаря дальновидности, техническому умению и финансовому искусству ряда специалистов, доказавших, что это месторождение является поистине одним из крупнейших в мире.

Если в настоящее время в море производится добыча минеральных компонентов в условиях относительно нормальной свободы торговли, то дополнительно выявленные залежи подобного минерального сырья будут считаться минеральными ресурсами. К ним относятся магний, поваренная соль и бром, извлекаемые из морской воды, а также сера, которую добывают из залежей, располагающихся ниже поверхности дна Мексиканского залива. Если существующие технологические системы и экономические условия торговли допускают разработку и дальнейшее использование тех полезных компонентов, которые заключены в морских месторождениях, то подобные месторождения будут рассматриваться как потенциальные минеральные ресурсы. В эту классификацию попадает большинство месторождений, описанных в предлагаемой книге.

Сейчас эксплуатируется ряд месторождений, уходящих под дно океана. Они в значительной мере разрабатываются теми же методами, которые применяются на континентах в условиях подземной добычи. Кроме того, на континентах добывается ряд полезных ископаемых морского происхождения. Это означает, что они отлагались в мелководных морях и заливах, покрывавших в прошлые геологические эпохи сушу. К этой категории относятся практически все осадочные месторождения полезных ископаемых.

Настоящая книга в общем посвящена оценке тех минеральных ресурсов, которые связаны с океаном, либо тех месторождений, эксплуатация которых производится в истинно морских условиях. В ней не рассматриваются энергия волн, прибоя или продуктивность морских организмов. Не затрагиваются также вопросы, касающиеся водных масс, которые, по существу, не принадлежат океану (Мертвое море или Каспийское море), несмотря на то что эти бассейны характеризуются грандиозной минеральной продуктивностью.

Во многих случаях не существует четкой границы между морскими и континентальными месторождениями. Так, нефтяные залежи, располагающиеся на континентальном шельфе в 2 милях от берега, разбуриваются при помощи направленных скважин, сооружаемых на побережье. И хотя эти нефтяные залежи являются по своему происхождению морскими и располагаются ныне в так называемых морских условиях, их все же трудно назвать истинно морскими месторождениями. Дискуссионность вопроса о том, к какому типу следует относить такие месторождения, несколько снижается, если учесть, что их разработка производится с искусственных, созданных человеком островов или буровых платформ, укрепленных непосредственно на морском дне или на специальных судах.

Имеется сравнительно больше оснований считать морскими месторождениями те залежи, которые образовались в результате континентальных процессов, происходивших выше уровня моря, но которые ныне разрабатываются в морских условиях. К этой категории принадлежат россыпные залежи затопленных речных долин. И напротив, относительно трудно причислять к морским месторождениям накопления полезных ископаемых, формировавшиеся в результате деятельности моря или отлагавшиеся на морском дне, но ныне являющиеся частью континентов, и эксплуатируемые поэтому обычными, принятыми на материках методами. Таким образом, определяющим фактором в решении вопроса о статуте какого-либо месторождения является метод эксплуатации или, более определенно, те условия, в которых производится его разработка.

Например, месторождение жильного типа либо соляные купола в континентальных породах, располагающиеся в пределах континентального шельфа или континентальной террасы и разрабатываемые при помощи морских методов добычи, в этой книге классифицируются как морские.

Для континентальных рудных месторождений мира характерен один общий недостаток — неравномерность их распределения. Определяющим фактором рентабельности добычи какого-то полезного ископаемого во многих случаях является стоимость его транспортировки после извлечения из земли. При рассмотрении экономики мировой горнодобывающей промышленности, помимо неравномерности распределения рудных месторождений в земной коре, добавляются трудности, связанные с политическим разделом мира. Однако в целом в земной коре заключено достаточное количество минеральных богатств, для того чтобы обеспечить население земного шара, численность которого может достигать любых разумно мыслимых пределов. И все же основная сложность проблемы, свя-

занной с рудными месторождениями, заключается не в количестве полезных ископаемых, содержащихся в породах материков, а в характере распределения этих минеральных ресурсов. Эта проблема становится трудно разрешимой, если учесть наличие политических и экономических систем, которые тормозят свободную торговлю этими полезными ископаемыми. Кроме того, поселения крайне редко располагаются близ крупных центров добычи минеральных богатств. Преимущество многих залежей полезных ископаемых моря состоит в том, что они в общем равномерно распределены в Мировом океане, а добыча их доступна для всех заинтересованных наций мира.

ГЛАВА 2

ОБЛАСТЬ ПОЛОГИХ МОРСКИХ ПОБЕРЕЖИЙ

С точки зрения распределения минерального сырья пляжи являются интереснейшей областью океана. Они представляют собой не только удобные места для проведения соответствующих работ. Сама природа, используя разрушающее, измельчающее и созидающее действие океанского прибоя, непрерывно создает здесь минеральные накопления. Их добыча в целом довольно проста и недорога. Залежи обычно низкокачественных полезных ископаемых, образующихся в этой области океана, можно выгодно разрабатывать, особенно если они расположены в прибрежной зоне.

ЗАЛЕЖИ ПЛЯЖЕЙ

Как правило, основная масса песчаного материала, слагающего пляжи, принесена к морским побережьям реками и потоками (Kuenen, 1950). Этот материал возникает в результате выветривания континентальных горных пород водосборных бассейнов рек. В некоторых районах главным источником берегового песка может быть участок морского дна, смежный с побережьем. Кроме того, песок образуется также в результате эрозии вскрывающихся вдоль берега горных пород (Johnson, 1919). В некоторых засушливых областях, например на западном побережье Северной Африки, значительная часть пляжевых осадков формируется за счет эолового материала. После того как песчаные зерна достигли прибрежной части моря, они могут двигаться вдоль берега и уноситься в море под действием волн и прибоя.

Материал, переносимый вдоль берега действием направленных ударов волн, почти неизменно сносится в пониженные участки дна, чаще всего в каньоны. Вершины каньонов могут тесно примыкать к береговой линии, и тогда по дну их происходит перемещение осадков в сторону открытого моря. Непрерывное перетекание песков через гребни подводных скал наблюдалось во многих пунктах близ южной оконечности Нижней Калифорнии. Подобные наблюдения позволяют считать, что в этой области происходит существенное вдольбереговое перемещение наносов.

Во многих областях отмечается сезонная цикличность перемещения материала: в течение одного периода побережье освобождает-

ся от значительной части имеющихся на нем песков, а во время следующего происходит их накопление. Например, вдоль Калифорнийского побережья в зимние месяцы пляжевые пески перемещаются обычно в сторону моря или в южном направлении, а весной и летом они переносятся к берегу или на север. Очевидно, что в результате столь постоянного движения пляжевого песка происходит его сортировка в зависимости от плотности составляющих зерен; тяжелые минералы, как правило, концентрируются в основании каждого песчаного слоя.

Типы минералов, встречающиеся в пляжевых залежах

Можно считать, что залежи пляжей и береговые россыпные месторождения характеризуются одними и теми же сходными минералами, накапливающимися в результате процессов химического и механического выветривания. Трудно ожидать, что в этих прибрежных накоплениях удастся встретить легко растворимые минералы, как, например, хальконтит, или минералы, обладающие малой устойчивостью к механической эрозии, например гипс. Исключение составляют тропические области, где развиты пески, представленные карбонатом кальция. На побережьях крупных вулканических островов нередко встречаются черные пляжные пески, образовавшиеся в результате эрозии темноцветных вулканических пород спустившихся к морю лавовых потоков.

Несмотря на то что основную массу осадков пляжей составляют преимущественно слюды, полевые шпаты, различные силикаты и кварц, в этих песках встречаются значительные количества колумбита, магнетита, ильменита и циркона. Сравнительно реже отмечаются промышленные концентрации золота, алмазов, касситерита, шеелита, вольфрамита, монацита и платины. Все перечисленные минералы относятся к группе тяжелых, поскольку их удельный вес больше, чем бромформа (2,85). Кроме того, они, как правило, устойчивы к химическому выветриванию.

Изучение геологии и минералогии пород, развитых в водосборных областях рек, поставляющих осадки, позволяет установить, какие именно промышленно ценные минералы могут быть найдены среди береговых отложений. Например, вполне логично считать, что алмазы, обнаруженные на западном побережье Южной Африки, принесены рекой Оранжевой, дренирующей алмазоносные провинции континента.

Очевидными источниками золота в пляжевых песках близ Нома (Аляска) являются кристаллические сланцы, развитые в водосборном бассейне Анвил-Крик. В результате эрозионных процессов золото выделялось из этих пород, переносилось к берегу, рассеива-

лось вдоль берега под воздействием волн и концентрировалось в некоторых горизонтах пляжевых отложений. В этом районе обнаружено несколько пляжей, располагающихся на различных отметках над уровнем моря. В течение ледниковых периодов уровень моря существенно понижался вследствие образования ледников на континентах (Kuenen, 1950; Shepard, 1963). Во время теплых межледниковий, напротив, происходило повышение уровня, который, по-видимому, в тот период превосходил современный. В период стабильного стояния уровня формировался новый берег. Так, очевидно, развивалось побережье близ Нома, где наибольшие количества золота отмечаются в самых возвышенных и удаленных в сторону континента частях побережья. Это позволяет полагать, что при последующих изменениях уровня моря такие участки берега подвергались относительно слабой переработке.

Концентрация тяжелых минералов на пляжах

Сортирующее действие океанских волн и прибоя приводит к тому, что в определенных зонах пляжей происходит накопление тяжелых минералов. Как показано на рис. 1, эти участки находятся обычно в верхней части тыловой зоны пляжа, либо они располагаются на контакте между рыхлыми песками пляжа и консолидированными коренными породами. Рис. 2 иллюстрирует процесс захвата прибойной волной всего доступного материала с фронтальной зоны пляжа и выброса его на берег при обратном смыве. Следует отметить, что способность к переносу осадка у откатной волны меньше, чем у прямой разбивающейся волны, поэтому в осадке происходит селективная отмывка легких минералов и смыв их в море. Таким образом, тяжелые минералы обычно концентри-

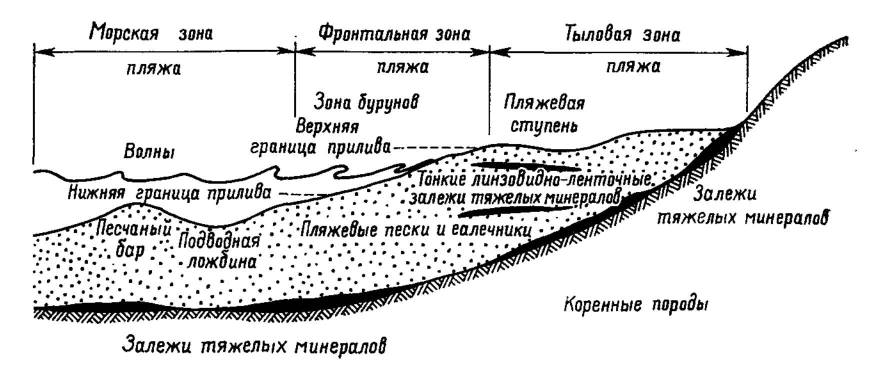


Рис. 1. Обобщенный профиль морского пляжа; показаны участки, благоприятные для накопления тяжелых минералов.



Рис. 2. Несущая способность разбивающейся волны довольно значительна. Примерно несколько процентов объема волны может быть представлено взвешенным твердым веществом, которое разбивающаяся волна выносит на берег. После затухания на пляже волновой энергии откатная волна смывает легкие минералы обратно в море, оставляя на берегу тяжелые.

руются в тыловой зоне пляжа (Rao, 1957). Однако это правило вследствие изменений уровня моря, приливов и отливов, а также неравномерностей в амплитудах прибоя часто нарушается и лентовидные скопления тяжелых минералов могут встречаться в самых

различных частях пляжной зоны. Кроме того, тяжелые минералы нередко концентрируются с подветренной стороны крупных скал.

Нередко скопления тяжелых минералов встречаются в базальных прослоях пляжевых отложений, в особенности если коренные породы, на которых залегают пляжевые осадки, представлены трещиноватыми, кавернозными породами, в пустотах и полостях которых скапливаются эти минералы.

Ветер также способствует концентрированию тяжелых минералов на пляжах. Для многих районов характерны ветры определенных направлений, обычно в сторону берега. Под их воздействием относительно легкие минералы сдуваются и формируют дюны, а тяжелые минералы остаются на пляже.

Вдольбереговые течения в свою очередь создают концентрации тяжелых минералов в морской зоне пляжа, отмывая легкие минералы и вынося их за пределы площадей аккумуляции. Сходен механизм действия приливно-отливных течений. Однако в этом случае накопление тяжелых компонентов происходит в основании слоя рыхлого осадка, над которым проходят эти течения.

Очевидно, что концентрирование тяжелых минералов в основании рыхлых песчаных и гравийных осадков связано с движением вод мористее зоны прибоя, которое вызывает общее перемешивание частиц. При прохождении гребня волны через фронтальную зону пляжа сжимающая волна производит сдавливающее воздействие на донные осадки. И напротив, при следовании над осадками ложбины волны создается относительное разряжение давления. Такое попеременное воздействие разных сил на осадки приводит к тому, что тяжелые минералы мигрируют в нижнюю часть неконсолидированного слоя, где и происходит их накопление.

Затопленные пляжи

Помимо пляжевых участков побережья, в открытом море существуют так называемые затопленные пляжи, которые формировались в течение ледниковых периодов, когда уровень моря был значительно ниже современного. Есть все основания ожидать, что базальные слои осадков этих пляжей содержат скопления тяжелых минералов и что эти слои в значительной мере сохранились при последующем уровне моря. Считая, что состав пород водосборной области, дренируемой реками, поставляющими осадки в район побережья, оставался неизменным с прошлых веков до настоящего времени, мы вправе полагать, что в затопленных пляжах встречаются те же минералы, что и в современных их аналогах. Естественно, что сделанное допущение справедливо лишь в том случае, если за рассматриваемый промежуток времени не изменился ни рисунок гидрографической сети данного водосбора, ни химический состав исходных пород, хотя в результате процессов выветривания и эрозии последовательно вскрывались относительно нижележащие слои.

Таким образом, при изучении современных пляжей какой-либо области может быть получена ценная информация об осадках затопленных пляжей. Для обнаружения покрытых морем пляжей применяются современные методы сейсморазведки (Officer, 1959; Beckmann et al., 1962). Сейсмические методы позволяют также получить данные о геоморфологических особенностях затопленных пляжей, глубине их захоронения под современными поверхностными осадками, о мощности самих пляжевых осадков (см. рис. 4) и о глубине покрывающих вод. Все эти сведения имеют очень важное значение для последующего размещения поисковых буровых скважин. Итак, если полагать, что при формировании берегов не происходило никаких катастрофических изменений уровня моря, то накопления промышленно-ценных минералов следует ожидать на контакте между пляжевыми песками и подстилающими их коренными породами.

ПЛЯЖИ, РАЗРАБАТЫВАЕМЫЕ В НАСТОЯЩЕЕ ВРЕМЯ

В табл. 1 приводится перечень пляжевых побережий мира, в которых имеются минеральные залежи промышленного значения. Очевидно, что затопленные пляжи, содержащие подобные залежи, следует искать в морских зонах пляжей. Можно ожидать также, что по величине они значительно превосходят те пляжи, которые соответствуют современному уровню моря.

Таблица 1

Список ряда морских пляжевых залежей [1]

Местонахождение	Присутствующие минералы	Источник
Наташкуан, Квебек	Мт, Ил	Dulieux, 1912
Северная Каролина	ТМ	McKelvey, Balsley, 1948
Флорида	ТМ	Martens, 1928; Phelps, 1940
Коста-Рика	ТМ	Cruickshank, 1962
Бразилия	ТМ, Мц	Gillson, 1951
Аргентина	ТМ	
Южная часть Чили	ТМ, З	Cruickshank, 1962
Гватемала	ТМ	Boos, 1940
Южная Калифорния	Ф	
Редондо-Бич, Калифорния	ТМ, Мт	Lydon, 1957

Продолжение табл.

Местонахождение	Присутствующие минералы	Источник
Монтерей, Калифорния	КП	
Юго-Западный Орегон	Х, З, Пт	Griggs, 1945; Twenhofel, 1943
Западный Кадьяк, Аляска	З, Мт	Maddren, 1919
Ном, Аляска	З, Мт	Gibson, 1911
Египет	ТМ, Мц	Higazy, Naguib, 1958
Сенегал	ТМ	Partridge, 1938
Юго-Западная Африка	ТМ, А	Collins, Keeble, 1962
Южная Африка	ТМ, Ил	Coetzee, 1957
Траванкур-Кочин, Индия	ТМ, Мц	Tipper, 1914
Северо-восточный Цейлон	ТМ	Cruickshank, 1962
Западный Тайвань	ТМ	Chen, 1953
Квинсленд, Австралия	ТМ	Carlson, 1944; Beasley, 1948
Новый Южный Уэльс, Австралия	ТМ, Х	Blaskett, Dunkin, 1948

[1] Принятые сокращения: ТМ — тяжелые минералы (магнетит, ильменит, циркон, рутил, монацит); КП — кварцевые пески; Ф — фосфорит; Мт — магнетит; Ил — ильменит; А — алмазы; З — золото; Пт — платина; Х — хромит; Мц — монацит.

Алмазы морской зоны пляжей Юго-Западной Африки

В течение десятилетий ведется добыча алмазов из пляжевых песков вдоль Атлантического побережья Юго-Западной Африки. Геологи алмазодобывающих компаний зачастую дают оптимистические, но умозрительные заключения о наличии алмазов в галечниковых осадках морской зоны пляжа этой территории. Вследствие затопления морскими водами береговых осадков эти залежи становятся малопригодными для обычной наземной разработки, и поэтому казалось маловероятным, что их когда-либо начнут эксплуатировать, даже если в них будут обнаружены алмазы.

И все же одна инициативная группа исследователей заинтересовалась этой областью и начала поисковые работы в морской зоне пляжа на пески и галечники. Алмазы были найдены в аллювиальных осадках, представленных смесью песка и мелкого и крупного галечника, на глубине до 100 футов. В 1961 г. из пробы весом 4,5 *т* было извлечено 9 каратов алмазов стоимостью 450 американских долларов. Концессию на разработку алмазоносных залежей получила компания «Марин дайамонд корпорейшен». Территория концессии протягивается от устья реки Оранжевой до мыса Диац близ Людериц в Юго-Западной Африке. Она простирается на 3 мили в сторону моря от уровня малой воды.

Результаты поисковых работ в 1961 г. оказались столь многообещающими, что сразу же была начата разработка способов извлечения алмазов из морских галечников. Через год уже работала драга. Алмазоносные конгломераты поднимались с морского дна методом эрлифтового гидравлического драгирования. Эта система представляет собой трубопровод большого диаметра, в который нагнетается сжатый воздух. Устремляясь вверх, воздух увлекает за собой воду, в результате чего происходит уменьшение общей плотности столба жидкости внутри труб. Вследствие создавшегося разряжения придонные воды поднимаются по трубопроводу, захватывая алмазоносные галечники. Перемешивание донных осадков со струями нагнетаемой воды существенно повышает эффективность добычи.

На добывающей барже производится отделение обломков крупной фракции, а прошедший сквозь грохот материал подвергается дополнительному обогащению. Конечная стадия концентрирования заключается в применении процессов разделения в тяжелых средах и накапливании алмазов на ленте, покрытой жировой смесью. Однако до того как тяжелая жидкость с алмазами будет пропущена над улавливающей поверхностью, концентрат необходимо обработать каустической содой и рыбьим жиром. В конечном итоге алмазы, в отличие от других минералов, прилипают к покрытой жиром ленте. Принято считать, что этим методом производится вполне удовлетворительное извлечение алмазов. Однако отмечаются серьезные трудности в стремлении добиться высоких степеней очистки плотиковых, коренных пород, содержащих высокие концентрации алмазов. Основной недостаток применения гидравлического драгирования при разработке россыпных месторождений заключается в недостаточно полном извлечении полезных компонентов из коренных пород.

Плавучая алмазодобывающая и горнообогатительная фабрика является полностью автономным предприятием, которое может быть обеспечено всем необходимым для работы в открытом море в течение двух месяцев. Ее штат состоит из 60 человек. Производительность фабрики около 18 тыс. *т* алмазоносного материала в месяц (Collins, Keeble, 1962). Суточная выработка в конце 1962 г. составила 700 каратов алмазов ювелирного качества.

Пляжи близ Нома на Аляске

Более 60 лет ведется добыча золота на пляжах близ Нома на Аляске (Gibson, 1911). Ряд древних пляжей этой области, возраст которых соответствует интервалу от плиоцена до плейстоцена включительно (Hopkins et al., 1960), находятся на различных абсолютных отметках выше уровня моря. Осадки надводных пляжей представлены песком, состоящим из окрашенных окислами железа

зерен кварца, магнетита и граната, а также конгломератами, сложенными преимущественно хорошо окатанными кварцевыми гальками, сцементированными местами карбонатом кальция. При современном уровне моря ширина полого наклоненного в сторону моря пляжа близ Нома составляет около 200 футов.

В начале 1961 г. компания «Шелл ойл» получила от властей штата Аляска разрешение на проведение исследовательских работ в море близ берегов Нома на площади 8 кв. миль. К югу от границы участка, выделенного для компании, глубина моря достигает 60 футов. В течение лета 1962 г. территория была исследована методами сейсмической и магнитной разведки. Данные зондирования указали на более крутое погружение коренных пород, чем предполагалось при составлении геологического профиля. В результате мощность тяжелых накоплений в открытом море намного превосходит ранее предполагавшуюся величину и достигает местами 300 футов. Магнитометрическими исследованиями были обнаружены аномалии, обусловленные наличием скоплений магнетита среди этих скрытых под морем отложений. Одновременно в береговых осадках магнетит был найден совместно с золотом, что и позволяет с определенной уверенностью вести поиски золотоносных залежей на исследуемом участке моря. Опробование залежей перенесено на будущее из-за кратковременности рабочего сезона в районе Нома. Пока намечено разбурить открытые залежи либо зимой с ледяного покрова, либо с плавучей буровой установки летом. Серьезные осложнения в проведении отбора проб возникают в связи с суровым климатом этой области и с той относительно большой глубиной, на которой располагаются золотоносные накопления под водой.

Помимо компании «Шелл ойл», властями штата Аляска было выдано частным лицам еще 27 лицензий на право ведения поисков в районе Нортон-Саун, в окрестностях Нома. Подобные разрешения легко выдаются каждому после уплаты взноса в 20 долл. Эти дополнительные лицензии, по-видимому, были приобретены для спекуляции, в случае если компания «Шелл ойл» найдет морские золотоносные залежи, пригодные для промышленной эксплуатации.

Затопленные русла юго-восточной Аляски

Ряд лицензий был получен на право ведения разведки и добычи золота в затопленных руслах юго-восточной Аляски. Например, компания «Вильямс гидравликс инкорпорейтед оф Окленд» (Калифорния) намерена начать изыскательские работы на золото в проливе Стивенс к югу от Гранд-Айленд. Согласно лицензии, выделяется участок моря глубиной 520—900 футов и площадью

8 кв. миль. Здесь золото было обнаружено при изучении образцов осадков, исследовавшихся перед прокладкой телеграфных кабелей на Аляску. Обычно в этих отложениях содержатся столь мелкие зерна золота, что почти все методы, за исключением тех, где применяется растворение, не извлекают существенных количеств этого металла. Дж. С. Вильямс, президент компании, обладающей правом на такие работы, создал 5-тонный черпатель. Его особенность состоит в том, что при погружении на дно створки черпателя закрываются под напором воды. Однако до сих пор из затопленных русел еще не добыто сколько-нибудь ощутимых количеств золота. И все же разрешение на право поисковых работ, которое преобразуется в случае обнаружения промышленно ценных залежей в лицензию для их разработки, стоит всего-навсего 20 долл. Нигде в мире не найти более славного места для поисков золота, особенно летом, когда идет лосось. На Аляске известно немало весьма перспективных площадей, в которых могут быть найдены рентабельные для промышленной разработки залежи. К ним прежде всего относятся затопляемые приливом бассейны, в которые впадают реки, несущие золото. Приливные течения многих областей Аляски отличаются особой силой, которая сочетается с суровым климатом полярных районов. Поэтому залежи полезных ископаемых должны иметь высокие показатели, чтобы компенсировать все горнорудные затраты в подобных условиях. И если такие залежи будут найдены, их, очевидно, будут эксплуатировать; такова притягательная сила золота.

Добыча железистых песков близ берегов Японии

Магнетит является весьма распространенным компонентом пляжевых россыпных залежей. Однако в большинстве пляжевых осадков содержание этого минерала настолько мало, что их промышленная разработка нецелесообразна. И тем не менее в Японии, за пределами южного окончания острова Киушу, в течение многих лет производится добыча магнетита из пляжевых залежей. За последние годы начата также эксплуатация участков, находящихся в открытом море.

В заливе Ариаке «Йовата айрон энд стил компани» подготовила к добыче около 40 млн. *т* обогатимой железной руды из пляжевых песков, слагающих площадь в 31 кв. милю в пределах морской зоны пляжа. Залежи залива Ариаке характеризуются содержанием железа — 56%, окислов титана — 12% и фосфора — 0,26% (Anonymous, 1962). Окончательная разведка этих залежей будет завершена при помощи магнитометрических методов и разведочного колонкового бурения.

Разработка скрытых под водой песков проводилась различными методами, включая гидравлические системы, применение многоковшовых экскаваторов и драг с грейферными ковшами. Как показала практика, наиболее эффективными оказались методы эксплуатации с использованием драг с грейферными ковшами. Сильные водные течения, господствующие в заливе Ариаке, мешают контролировать положение эксплуатационного судна и создают дополнительные трудности в применении гидравлических либо черпательных методов, в которых используется ковшовая цепь, поскольку эффективность этих методов добычи зависит от постоянного контакта с морским дном. Однако в спокойных водах гидравлические и черпательные методы оказываются наиболее эффективными.

Для разработки залежей в заливе Ариаке был сконструирован, построен и передан в эксплуатацию опытный экскаватор с грейферным ковшом объемом 10,5 куб. ярдов. Его производительность составляет около 30 тыс. *т* в месяц, а стоимость 1 *т* концентрата железной руды — около 5 долл., причем в эту стоимость входят расходы по извлечению сырой руды и ее обогащению, которое производится на борту плавучей драги. Примерно 5% поднимаемого материала представляет собой железную руду, пригодную для обогащения.

Цементные пески

На некоторых побережьях встречаются ракушечные пески, образовавшиеся в результате механической эрозии раковин; пески эти поднимаются и используются как сырье для производства портландцемента или извести. Устричные раковины, добываемые «Айдел Симен компани» в заливе Сан-Франциско, направляются затем на цементные заводы. Известны также разработки устричных мелей в прибрежных водах штатов Луизиана и Вашингтон. В Мексиканском заливе «Этил дау кемикл компани» ведет разработку залежей раковин, из которых затем получают известь, применяемую для осаждения магнезии из морской воды. Наибольший интерес, вероятно, представляет эксплуатация морских накоплений раковин близ западного побережья Исландии.

В 1949 г. в результате систематических поисков известкового материала, пригодного для использования в качестве сырья для исландской цементной промышленности, была обнаружена залежь ракушечных песков, находившаяся в 10 милях от берега в заливе Факсафлоуи (рис. 3). Оконтуривание залежи производилось при помощи дночерпателя. Колонковые пробы отбирались для определения мощностей залежи, которые, как было установлено,



Рис. 3. Залежи раковин на дне залива Факсафлоуи (Исландия). Добываемое отсюда сырье используется для производства портландцемента на заводе близ Акранеса.

меняются от 3 до 13 футов. Поднимаемый черпателями песок представляет собой смесь обломков раковин и базальтового туфа; содержание карбоната кальция составляет в нем около 80% (Cruickshank, 1962). К западу от границ залежи на небольшой глубине скалистого дна имеются богатые скопления моллюсков. В течение зимних месяцев волны Атлантики смывают, дробят и транспортируют раковины этих моллюсков на восток в залив Факсафлоуи. Постепенное погружение морского дна в заливе способствует накоплению здесь осадков, сносимых с относительного мелководья. Максимальная глубина залежи примерно 130 футов. При подходе к берегу приливные течения изменяют направление переноса на южное, в результате чего раковинный материал вновь уносится в море. Особенностью залежи является положительный баланс формирующего ее материала: раковинных обломков приносится значительно больше, чем их извлекается при эксплуатации, то есть, иными словами, эта самопополняющаяся залежь цементного сырья практически неистощима.

Разработка этой залежи производится методом гидравлического отсоса грунта. Если материал залежи представлен несцементированными, пригодными для перекачивания по трубам осадками, то в этом случае нет необходимости применять измельчающие врубовые головки. Диаметр труб всасывающей линии 24 дюйма, а их длина 160 футов. В процессе добычи следует осуществлять гидравлический контроль, состоящий в том, чтобы поддерживать всасывающую головку на океанском дне, поднимая и опуская ее при движении судна через каждые 6 футов. Каждый час через эту систему перекачивается около 8 тыс. *т* воды, содержащей примерно 3—5% твердых осадков. Последние отделяются от воды

и сгружаются в особые емкости на судне, производящем разработку. Грузоподъемность такого судна около 1000 *т*. При полной загрузке судно отправляется в порт, где производится перекачка песка на берег.

Пляжи Цейлона

Более 60 лет ведется разработка пляжей северо-восточного побережья Цейлона. Основные компоненты пляжевых песков этой области представлены ильменитом (75—80%), рутилом (6—10%), цирконом (6—7%) и магнетитом (2—3%). Источником песков являются метаморфические породы, широко развитые на всем пространстве от линии берега до внутренних районов острова. В процессе эрозии происходило освобождение минералов и их транспортировка на побережье. Эксплуатация пляжевых песков осуществляется сезонно. Во время штормов происходит естественное пополнение промышленно ценных минералов за счет перемыва их из осадков морской зоны пляжа (Cruickshank, 1962). Таким образом, по существу, ведется эффективная разработка затопленных площадей пляжей, хотя пространственно добыча ограничена фронтальной и тыловой зонами.

Характерной чертой морских пляжевых накоплений промышленно ценных минералов является их естественное пополнение после добычи. Заметим, что вообще при разработке морских минеральных залежей постоянная компенсация выработанных минералов является весьма распространенной особенностью.

Пляжи других побережий

Пляжи западного побережья Северной Америки почти повсеместно содержат магнетит, золото, платину и монацит, количество которых, однако, редко достигает промышленных кондиций. Тем не менее на некоторых из этих пляжей уже ведется промышленная разработка. Например, у Редондо-Бич (Калифорния) в 1927 и 1928 гг. было добыто 15 тыс. *т* ильменитового концентрата (Lydon, 1957). Содержание ильменита в пляжевых осадках составляет примерно 7%. На пляжах юго-западного побережья Орегона в настоящее время ведется извлечение хромита и других тяжелых металлов, включая золото и платину (Trumbull, 1958). На пляже Монтерея (Калифорния) производится разработка кремнеземистых песков, а на пляже Эль-Сегандо (Калифорния) добываются пески, используемые для пескоструйной очистки и как формовочное сырье. Пляжевые галечники между Карлсбадом и Энсинитасом (Калифорния) разрабатывались до 1948 г. как

сырье для шлифовальных камней и изготовления фильтров (Troxel, 1957).

На пляжах юго-западной Индии, Квинсленда и Нового Южного Уэльса (Австралия) и Южной Бразилии в течение многих лет ведется добыча ильменита, рутила, монацита и циркона (Beasley, 1948; Blaskett, Dunkin, 1948; Gillson, 1951; Tipper, 1914). В последние годы начата разработка залежей титановых минералов на песчаных пляжах восточной Флориды. Интересно отметить, что запасы залежи Таранаки юго-западного побережья острова Северный (Новая Зеландия) составляют несколько миллионов тонн тяжелых минералов с содержанием TiO_2 около 9% (Aubel, 1920).

В общем можно с уверенностью считать, что подобные залежи промышленно ценных минералов встречаются не только среди береговых пляжевых отложений, но и среди затопленных морем осадков подобного типа. Для поисков залежей морской зоны пляжей применяются способы отбора проб, широко используемые в практике нефтепоисковых работ. Однако эксплуатация этих месторождений производится уже особыми методами, специально созданными в настоящее время для работы в столь специфичных условиях. Основная трудность разработки пляжевых накоплений состоит в том, что наиболее богатый полезными компонентами слой, как правило, располагается на контакте между рыхлыми осадками и коренными породами. Если поверхность коренных пород трещиноватая, кавернозная, то ценные минералы обычно скапливаются в углублениях и неровностях. Для ведения эффективной эксплуатации подобных залежей необходимо, чтобы горнодобывающие агрегаты обладали способностью врубаться на некоторую небольшую глубину в породы. Если же коренные породы представлены выветрелыми либо мягкими разностями, а глубина их залегания не превышает 100 футов и если участок, где производится добыча, защищен от океанских волн и зыби, то можно с успехом использовать многоковшовый экскаватор. Другими методами извлечения грунта, как правило, нельзя выполнить работу по очистке коренных пород от осадков. Если же, согласно плану разработки пляжевых залежей, намечено вскрывать лишь вышележащие отложения и контактную зону, то в схему эксплуатации следует внести серьезные изменения. Предварительные проекты соответствующих машин уже имеются, но ни одна из них еще не прошла промышленных испытаний.

С внесением серьезных усовершенствований в методы эксплуатации пляжевых залежей морской зоны следует непременно ожидать активизации добычи. Создание в Японии новых методов применения титанистых железных руд при производстве стали позволило устра-

нить все те препятствия, которые мешали освоению крупных магнетитовых залежей на морских пляжах. В последнее время Онтарский исследовательский центр в Торонто (Канада) разработал новый технологический процесс использования природного газа для плавки магнетитовых песков (Anonymous, 1963в). В окончательно отработанном варианте схемы на 1 *т* получаемого железа будет расходоваться около 35 тыс. куб. футов газа. Новый процесс обладает следующими преимуществами: тонкозернистая руда загружается в печь без предварительной агломерации; капитальные затраты отличаются низкой стоимостью; отпадает необходимость в потреблении коксующегося угля. Как особое достоинство отметим экономическую рентабельность процесса даже при снижении выплавки чушкового чугуна до 25 *т* в день. Представляется чрезвычайно выгодным использование подобной технологической схемы в развивающихся странах, обладающих запасами природного газа.

МЕТОДЫ РАЗВЕДКИ ЗАТОПЛЕННЫХ ПЛЯЖЕЙ

Разведку погребенных под морскими водами пляжей наиболее целесообразно проводить методами, применяемыми при нефтепоисковых работах. Понятно, что поиск следует начинать с изучения общей геологии района, по возможности экстраполируя особенности геологического строения прибрежных территорий суши на участки континента, скрытые морем. В первичных исследованиях собственно пляжей наилучшие результаты дает использование эхолотных установок, при помощи которых в настоящее время производится запись профиля дна и прослеживание плоскостей наслоения либо контактов различных пород на глубину в толще осадков до 1500 футов. На рис. 4 приводится профиль, построенный по данным интерпретации эхограмм. Метод эхолотирования имеет много общего с приемами сейсморазведки, в частности, с методом отраженных волн. В нем используется ряд звуковых источников, дающих низкочастотные звуковые импульсы, проходящие через воду и слои осадков. Эхо образуется от каждого первичного звукового импульса при сколько-нибудь отчетливом изменении плотности осадка. Таким образом, этим методом определяется глубина от уровня моря до контакта между рыхлыми осадками и коренными породами либо между породами различной плотности. Во многих случаях на основании интерпретации сделанных записей удается определить различные типы осадков. Особенно удачные результаты получаются при выявлении на эхограммах смещений осадков затопленных речных долин, а в случае затопленных пляжей — их геоморфологических особенностей.

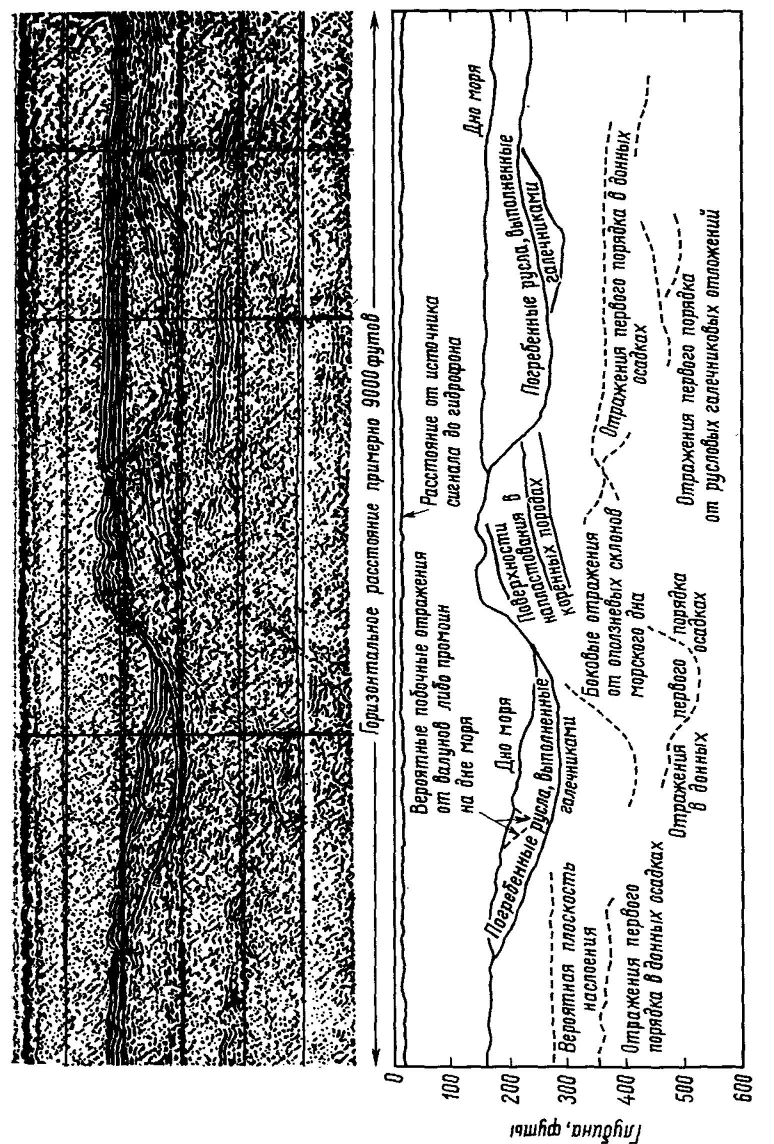


Рис. 4. Эхограммы, иллюстрирующие возможности метода эхолотирования для выявления и оконтуривания погребенных седиментационных структур. В нижней части рисунка показан схематический разрез погребенных осадков морского дна, построенный на основе интерпретации эхограммы (Beckmann, 1960).

Разведка площади залежи производится судами или вертолетами, снабженными установками для эхолотирования и совершающими ряд параллельных траверсов. Полученная информация о положении контактов различных отложений, их геоморфологических контурах, а также корреляция этих данных со смежными участками морского дна позволяет построить пространственную модель изучаемой залежи промышленно ценных компонентов (Beckmann, 1960; Beckmann et al., 1962; Maries, Beckmann, 1961).

Немалое значение при разведке затопленных пляжевых отложений имеют магнитометрические методы, поскольку большинство экономически наиболее важных концентраций минералов в россыпных пляжевых залежах характеризуется значительными содержаниями магнетита. Магнитные аномалии, связанные с накоплениями магнетита, обычно весьма отчетливо проявляются на магнитометрических диаграммах. Большую роль играют магнитные методы разведки и при поисках золота. Как правило, этот вид разведывательных работ можно успешно совмещать с эхолотированием.

Во время предварительных исследований следует производить отбор образцов из верхних частей пляжевых накоплений таким образом, чтобы можно было построить дисперсионные диаграммы минералов, определить изменение состава поверхностных пород и получить физические характеристики самих пляжевых осадков. Изучение состава всей пляжевой залежи начиная от поверхностных образований до скрытых на глубине внутренних ее частей производится после получения и основательной проработки данных эхолотирования, магнитной и геологической разведки. Для отбора образцов поверхностных осадков, залегающих на глубине нескольких футов, можно эффективно использовать колонковые пробоотборники и двухстворчатые грейферные ковши. Для этих целей пригодно также оборудование для подводных работ фирмы «Скуба» и водолазов. Отбор образцов коренных пород можно производить при помощи гидравлического колонкового бура, при условии, что глубина залегания этих пород не слишком велика. Основной конструктивной особенностью гидравлического бура является колонка трубы, которую опускают в грунт с борта корабля. Через трубу с большой скоростью прокачивается вода, которая, выходя под значительным давлением из нижнего отверстия трубы, разрушает, подобно водной струе гидромонитора, рыхлые наслоения, образуя в них скважинную полость. Достигнув коренной породы, бур внедряется в нее с усилием, достаточным, чтобы извлечь образец керна длиной несколько дюймов.

Однако наиболее эффективным способом получения образцов из разреза пляжевой залежи является все же колонковое бурение. При этом следует иметь в виду трудность поднятия полных или

достаточно представительных колонок керна, обычно состоящих из рыхлых пляжевых отложений. Это вызывает необходимость жесткого контроля за процессом бурения, чтобы исключить возможность загрязнения керна отложениями стенок скважины. Если глубина разведочной скважины превышает несколько десятков футов, ее, как правило, следует крепить обсадными трубами. В настоящее время хорошо отработана технология бурения скважин на дне океана. При глубинах менее 100 футов бурение проводится при помощи буровых вышек особой конструкции, опоры которых укреплены на морском дне; при больших глубинах эти операции выполняются с буровых судов.

ГЛАВА 3

МИНЕРАЛЫ ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ

Если бы нашу планету называли в зависимости от истинной природы ее поверхности, то ее следовало бы именовать Вода, а не Земля. Вода покрывает примерно 71% земной поверхности, занимая площадь около 139 млн. кв. миль при средней глубине 2,46 мили. Иными словами, объем всех океанов и морей равен 330 млн. куб. миль воды (Sverdrup et al., 1942). Среднее содержание различных элементов, растворенных в морской воде, составляет 3,5%, то есть каждая кубическая миля морской воды, весящая примерно 4,7 млрд. *т*, содержит около 166 млн. *т* сухого остатка. Если извлечь все соли, находящиеся в океанах, и равномерно распределить их на континентах, то толщина такого слоя составит примерно 500 футов. Океаны, таким образом, являются грандиозными вместилищами, в которых сосредоточено около $5 \cdot 10^{16}$ *т* минеральных веществ.

В морской воде заключены, по существу, почти все известные из встречающихся в природе элементов, причем определение многих из них связано со значительными аналитическими трудностями. В табл. 2 приведены некоторые данные относительно содержания в морской воде 60 элементов. Ряд других элементов, например иттербий, бериллий, цирконий, платина и т. п., можно считать составной частью морской воды, так как они либо встречаются в аутигенных минералах морского дна, либо входят в состав морских организмов.

Величины концентраций элементов, сведенные в табл. 2, не свободны от многих недостатков. Некоторые из этих величин были заимствованы из единой серии анализов проб поверхностных вод. Известно в то же время, что для гидросферы поверхностные воды менее характерны, нежели воды, взятые с глубины, допустим, 5000 футов. В результате биологически активных процессов, протекающих на поверхности различных участков океана, время от времени происходят существенные изменения концентрации различных элементов. Поэтому утверждение, что морская вода является абсолютно гомогенной средой, в которой равномерно распределены сравнительно редко встречающиеся элементы, было бы по меньшей мере очень рискованным.

Таблица 2

Концентрации и весовое содержание 60 элементов в морской воде

Элемент	Концентрация, *мг/л* [1]	Содержание в морской воде, *т*/куб. милю	Общее количество в Мировом океане, *т*
Хлор	19 000,0	$89,5 \cdot 10^6$	$29,3 \cdot 10^{15}$
Натрий	10 500,0	$49,5 \cdot 10^6$	$16,3 \cdot 10^{15}$
Магний	1 350,0	$6,4 \cdot 10^6$	$2,1 \cdot 10^{15}$
Сера	885,0	$4,2 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^{15}$
Кальций	400,0	$1,9 \cdot 10^6$	$0,6 \cdot 10^{15}$
Калий	380,0	$1,8 \cdot 10^6$	$0,6 \cdot 10^{15}$
Бром	65,0	306 000	$0,1 \cdot 10^{15}$
Углерод	28,0	132 000	$0,04 \cdot 10^{15}$
Стронций	8,0	38 000	$12\,000 \cdot 10^9$
Бор	4,6	23 000	$7\,100 \cdot 10^9$
Кремний	3,0	14 000	$4\,700 \cdot 10^9$
Фтор	1,3	6 100	$2\,000 \cdot 10^9$
Аргон	0,6	2 800	$930 \cdot 10^9$
Азот	0,5	2 400	$780 \cdot 10^9$
Литий	0,17	800	$260 \cdot 10^9$
Рубидий	0,12	570	$190 \cdot 10^9$
Фосфор	0,07	330	$110 \cdot 10^9$
Йод	0,06	280	$93 \cdot 10^9$
Барий	0,03	140	$47 \cdot 10^9$
Индий	0,02	94	$31 \cdot 10^9$
Цинк	0,01	47	$16 \cdot 10^9$
Железо	0,01	47	$16 \cdot 10^9$
Алюминий	0,01	47	$16 \cdot 10^9$
Молибден	0,01	47	$16 \cdot 10^9$
Селен	0,004	19	$6 \cdot 10^9$
Олово	0,003	14	$5 \cdot 10^9$
Медь	0,003	14	$5 \cdot 10^9$
Мышьяк	0,003	14	$5 \cdot 10^9$
Уран	0,003	14	$5 \cdot 10^9$
Никель	0,002	9	$3 \cdot 10^9$
Ванадий	0,002	9	$3 \cdot 10^9$
Марганец	0,002	9	$3 \cdot 10^9$
Титан	0,001	5	$1,5 \cdot 10^9$
Сурьма	0,0005	2	$0,8 \cdot 10^9$
Кобальт	0,0005	2	$0,8 \cdot 10^9$
Цезий	0,0005	2	$0,8 \cdot 10^9$
Церий	0,0004	2	$0,6 \cdot 10^9$
Иттрий	0,0003	1	$5 \cdot 10^8$
Серебро	0,0003	1	$5 \cdot 10^8$
Лантан	0,0003	1	$5 \cdot 10^8$
Криптон	0,0003	1	$5 \cdot 10^8$
Неон	0,0001	0,5	$150 \cdot 10^6$
Кадмий	0,0001	0,5	$150 \cdot 10^6$
Вольфрам	0,0001	0,5	$150 \cdot 10^6$
Ксенон	0,0001	0,5	$150 \cdot 10^6$
Германий	0,00007	0,3	$110 \cdot 10^6$
Хром	0,00005	0,2	$78 \cdot 10^6$

Продолжение табл. 2

Элемент	Концентрация, мг/л [1]	Содержание в морской воде, т/куб. милю	Общее количество в Мировом океане, т
Торий	0,00005	0,2	$78 \cdot 10^6$
Скандий	0,00004	0,2	$62 \cdot 10^6$
Свинец	0,00003	0,1	$46 \cdot 10^6$
Ртуть	0,00003	0,1	$46 \cdot 10^6$
Галлий	0,00003	0,1	$46 \cdot 10^6$
Висмут	0,00002	0,1	$31 \cdot 10^6$
Ниобий	0,00001	0,05	$15 \cdot 10^6$
Таллий	0,00001	0,05	$15 \cdot 10^6$
Гелий	0,000005	0,03	$8 \cdot 10^6$
Золото	0,000004	0,02	$6 \cdot 10^6$
Протактиний	$2 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-5}$	3 000
Радий	$1 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-7}$	150
Радон	$0,6 \cdot 10^{-15}$	$3 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-3}$

[1]) Goldberg, 1963a.

Два элемента — натрий и хлор — составляют вместе 85,2% всего количества растворенных в морской воде твердых компонентов, тогда как на долю девяти наиболее широко распространенных элементов морской воды приходится более 99%. Соотношения этих девяти элементов отличаются замечательным постоянством (H. W. Harvey, 1960). Ионов хлора содержится 54,8% среднего состава солей, ионов натрия — 30,4, сульфатного иона — 7,5, иона магния — 3,7, кальция — 1,2, калия — 1,1, карбонатного иона — 0,3, иона брома — 0,2 и боратного иона — 0,7%.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МИНЕРАЛОВ ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ

Несмотря на то что ныне известно не менее 60 растворенных в морской воде элементов, в промышленных масштабах извлекается всего лишь четыре. Это натрий, хлор (обычная поваренная соль), магний и некоторые его соединения, а также бром. В качестве побочных отходов в процессе получения поваренной соли или при извлечении магния добывают некоторые соединения кальция и калия. Обычно эти продукты получают либо в результате экстракции из морской воды, либо при переработке водорослей, концентрирующих кальций и калий. Следует, однако, отметить, что промышленное извлечение перечисленных элементов непосредственно из морской воды все еще не освоено. Предпринимались многочисленные попытки экстрагировать другие минеральные соединения из морской воды, однако промышленная добыча оказалась без-

успешной. Запатентовано также немало способов извлечения из морской воды поваренной соли, магния и его соединений, брома, йода, калия, сульфата кальция, золота и серебра (Baudin, 1916; Cernik, 1926; Niccali, 1925; S. O. Petterson, 1928; Vienne, 1949).

Извлечение поваренной соли

Систематическое получение соли из морской воды было начато в Китае намного раньше 2200 г. до н. э. Веками многие народы были зависимы от моря как источника соли (Armstrong, Miall, 1946). И сейчас соль, добываемая из морской воды простым выпариванием солнечными лучами, занимает значительную долю в общем балансе потребления соли такими странами, как Китай, Индия, Япония, Турция и Филиппины. Ежегодно во всем мире производится около 6 млн. *т* соли. Как правило, для производства соли выпариванием из морской воды необходим жаркий климат с сухими ветрами. Однако помимо близости моря и жаркого климата требуется соблюдение еще ряда условий: слабая водопроницаемость грунта испарительных бассейнов, наличие обширных низменных площадей, лежащих ниже уровня моря или затопляемых морскими приливами, малое количество осадков в течение месяцев активного испарения, отсутствие разбавляющего влияния речных пресных вод и, наконец, в связи с низкой стоимостью добычи соли — наличие дешевых транспортных средств либо близость рынков сбыта.

Около 5% всей соли, потребляемой Соединенными Штатами, производится испарением, преимущественно в районе залива Сан-Франциско, где этот промысел был начат еще в 1852 г. На рис. 5 показаны искусственные испарительные бассейны близ южной конечности залива Сан-Франциско. Здесь с общей площади около 80 кв. миль «Лесли салт компани» ежегодно добывает примерно 1,2 млн. *т* соли. Аналогичные соляные промыслы находятся также в верховьях заливов Ньюпорт и Сан-Диего в Южной Калифорнии; их годовая производительность составляет 100 тыс. *т* (Emery, 1960).

Пуск морской воды в испарительные бассейны близ залива Сан-Франциско осуществляется в период полной воды через шлюзные ворота в дамбе, ограждающей бассейн от моря. Морская вода выдерживается здесь до тех пор, пока значительная ее часть не испарится и не наступит садка заключенных в ней солей.

Сульфат кальция кристаллизуется из раствора одним из первых. После осаждения на дно солей сульфата кальция оставшаяся рапа осторожно переводится в садочный бассейн, где вследствие испарения происходит дальнейшее сгущение раствора до начала осаждения хлорида натрия. Выпаривание рапы продолжается до момента достижения ею удельного веса около 1,28, то есть до нача-

ла садки солей магния. На этом этапе соляной раствор носит название горького маточного рассола. Рассол извлекают из садочного бассейна и переправляют на другие предприятия, где из него получают различные соединения магния, бром и другие соли. После удаления рассола в садочный бассейн вновь заливают свежую рапу и весь цикл получения хлорида натрия повторяется. К 1 августа на дне таких бассейнов накапливается слой хлорида натрия толщиной 4—6 дюймов. Выборка соли производится при помощи механических скреперов и погрузчиков (рис. 6); затем соль отмывается от различных примесей морской водой и складируется в виде больших конусообразных насыпей (рис. 7). Соль, идущая для промышленного использования, в большинстве случаев не подвергается дальнейшей очистке. Однако ее дополнительно очищают,

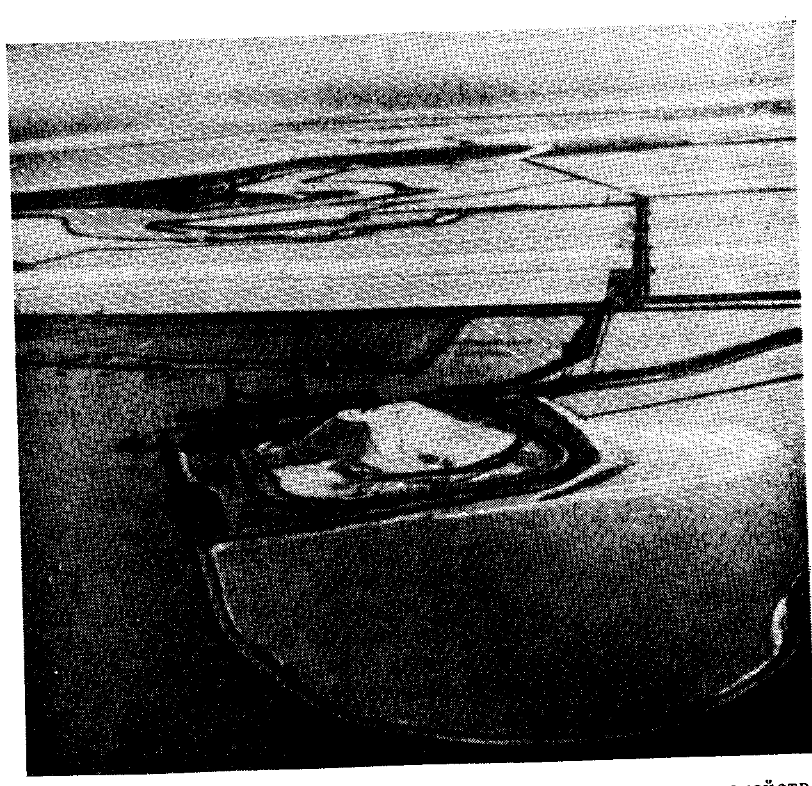


Рис. 5. Искусственные бассейны для выпаривания соли под воздействием солнечных лучей близ южиого окончания залива Сан-Франциско (Калифорния). В центре фотографии видна конусообразная иасыпь, сложенная из добытой соли.

если она предназначается для пищевого потребления населением. Содержание NaCl в рафинированном продукте превышает 99,9%. Стоимость соли, полученной путем свободного испарения морской воды под воздействием солнца, колеблется в США от 10 долл. за 1 *т* сырого продукта близ места добычи до 150 долл. за 1 *т* очищенной и расфасованной поваренной соли.

Схема добычи соли из морской воды примерно одинакова во всем мире, тем не менее в ряде стран дешевая рабочая сила позволяет видоизменять этот процесс.

В странах иного климата, например в Швеции и в Советском Союзе, соль получают путем вымораживания морской воды. Рассольный лед, состоящий из почти чистой воды, отфильтровывается от остаточного рассола, на котором затем производится ряд последовательных операций по его вымораживанию, прежде чем концен-

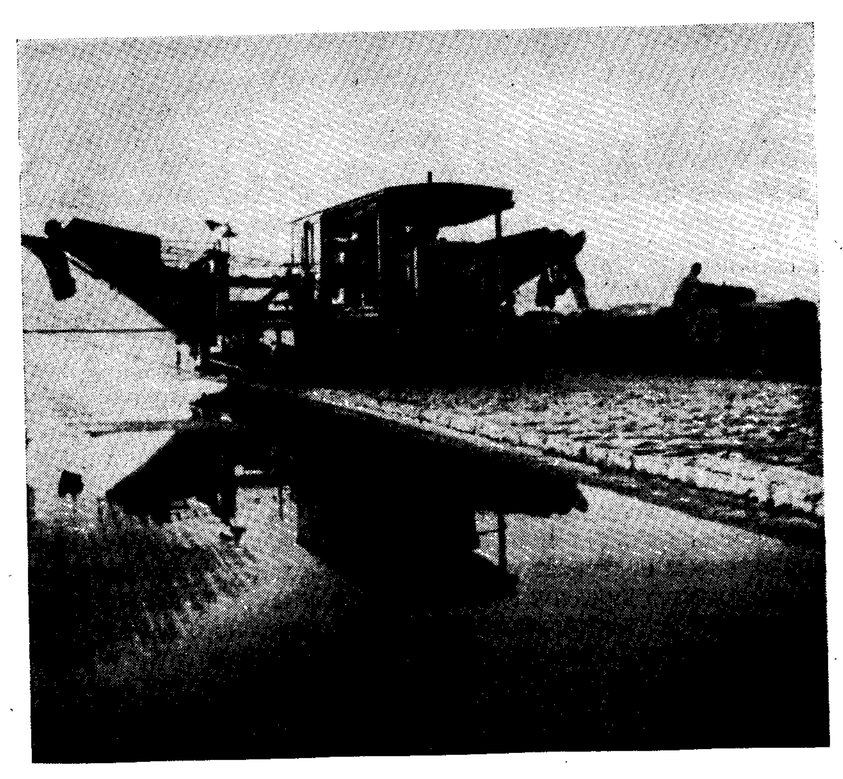


Рис. 6. Механические скреперы используются для снятия верхнего слоя закристаллизовавшейся соли. К моменту «уборки соляного урожая» мощность слоя соли обычно достигает 4—6 дюймов.

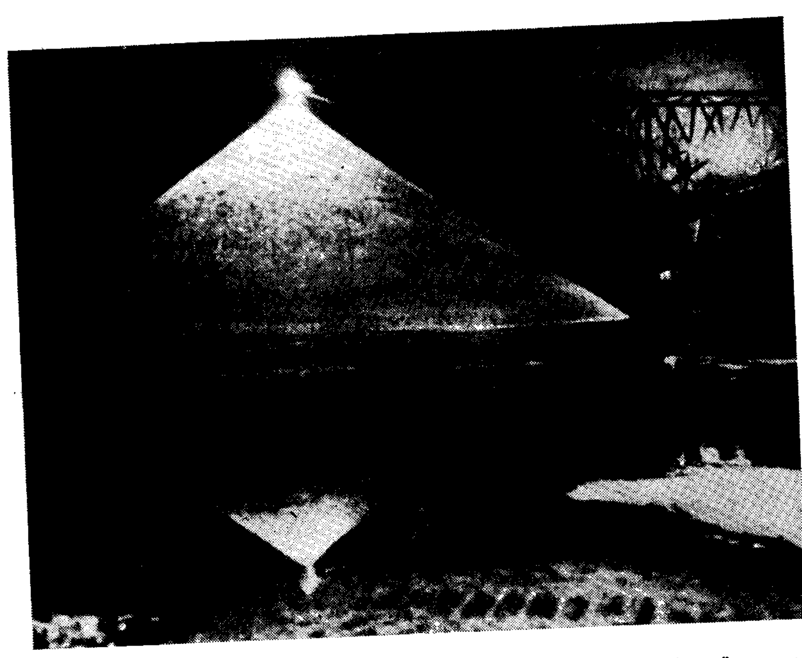


Рис. 7. Конусообразная насыпь, сложенная из соли, добытой в искусственных испарительных бассейнах, залив Сан-Франциско. В подавляющем большинстве случаев дальнейшее промышленно-хозяйственное использование добытой и промытой соли не связано с дополнительным рафинированием.

трация остаточных его порций станет достаточно высокой, чтобы начать выпаривание досуха под действием искусственного нагрева (Armstrong, Miall, 1946).

Концентрированная рапа, оставшаяся после отделения хлорида натрия, подвергается дальнейшей специальной обработке с целью извлечения имеющихся в них соединений. Так, добавление в раствор хлорида кальция вызывает садку сульфата кальция (гипса), который затем поступает в продажу. При дальнейшем концентрировании рассола в осадок выпадают сульфаты магния, калия и другие соли. В заключительных стадиях процесса из остаточного раствора извлекается хлорид магния и бром.

Экстракция брома из морской воды

Бром можно рассматривать как почти морской элемент, поскольку в океане находится 99% всего содержания брома в земной коре (см. табл. 2). Бром был открыт в 1825 г. французским исследователем А. Ж. Балардом в концентрированных растворах, полученных

после осаждения соли из воды соленых маршей близ Монпеллье. Позднее бром был обнаружен в составе калийных залежей Страсфурта и в рассолах из буровых скважин Мичигана, Огайо и Западной Виргинии. Из морской воды бром был впервые выделен в 1926 г. в Калифорнии при обработке маточных рассолов, получаемых в процессе извлечения соли в искусственных испарительных бассейнах. Потребление брома промышленностью было сравнительно ограниченным до начала производства высококомпрессионных двигателей внутреннего сгорания, так что спрос рынка удовлетворялся теми количествами, которые добывались из скважинных рассолов и соляных залежей. Но затем положение резко изменилось. В бензин с антидетонационными свойствами, содержащий присадку тетраэтилсвинца, стали добавлять этилендибромид, чтобы предотвратить отложение свинца на стенках цилиндров, клапанах, поршнях и на свечах. При столь возросших потребностях в броме рассолов, выкачиваемых из буровых скважин, оказалось недостаточно. Не удовлетворяла спрос и добыча брома как побочного продукта при производстве соли. Возникла острая необходимость в ином источнике брома.

В ходе широких поисков дополнительных источников брома «Этил корпорейшн» разработала процесс прямого осаждения брома непосредственно из морской воды, которая не подвергалась предварительному концентрированию. Согласно этой схеме бром осаждается в виде нерастворимого соединения — триброманилина — при обработке морской воды анилином и хлором. Во избежание гидролиза хлора морская вода предварительно подкисляется серной кислотой. Позднее этот процесс расширили до масштабов промышленного производства. Установка была смонтирована на судне, которое затем было переоборудовано в завод по извлечению брома. Работая 25 дней в месяц, такой плавучий завод производит около 75 тыс. фунтов брома. За этот же срок заводом потребляется реагентов: 250 *т* концентрированной серной кислоты, 25 *т* анилина, 66 *т* хлора, хранимых между верхней и нижней палубами. Эффективность извлечения брома из морской воды, где его содержится всего 0,1 фунта на 1 *т*, равна примерно 70%. На судне предусмотрены защитные меры, предпринимаемые для того, чтобы избежать разбавления морской воды отработанными водами, сливаемыми после завершения технологического процесса. Позднее было установлено, что для предотвращения смешения можно с успехом использовать вдольбереговые морские течения, существующие у многих побережий. В настоящий момент считают, что с технической точки зрения процесс извлечения брома на борту плавучего завода решен успешно, однако работа в открытом море с весьма коррозионно-активными реагентами гораздо сложнее, чем на суше.

Выбор места для постройки завода по извлечению брома следует производить с особой тщательностью. При этом необходимо заранее исключить возможности разбавления потребляемых заводом морских вод дождевыми осадками, сточными водами, а также водами, из которых бром уже извлечен. Кроме того, морская вода должна иметь высокую и постоянную соленость, относительно высокую температуру и не должна быть загрязнена органическими отбросами, на которые бесполезно расходуется хлор. Такое место, удовлетворяющее всем перечисленным требованиям, было найдено близ Кьюр-Бич (Северная Каролина). Здесь «Этил дау кемикл компани» построила завод производительностью 3 тыс. *т* брома в год. В 1938 г. мощность этого предприятия была увеличена до 20 тыс. *т* брома в год (Shigley, 1951).

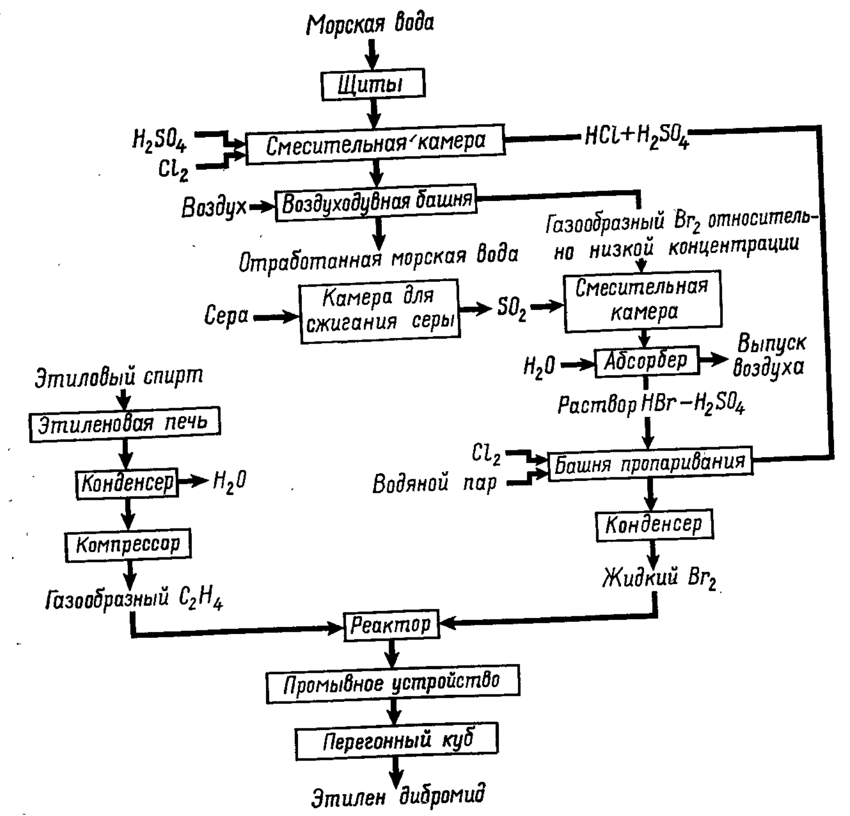


Рис. 8. Схема технологического процесса извлечения брома из морской воды по Шигли (Shigley, 1951).

Другой завод подобного типа построен близ Фрипорта, где условия для извлечения брома из морской воды в большей мере отвечают всем технологическим требованиям, чем около Кьюр-Бича. Проектная мощность этого завода 15 тыс. *т* брома в год. В 1943 г. там же был сооружен еще один завод равной мощности. Предприятие же близ Кьюр-Бича в конце второй мировой войны было закрыто. Таким образом, заводы Фрипорта производят в настоящее время около 80% потребляемых за год Соединенными Штатами количеств брома. На рис. 8 приводится схема технологического процесса извлечения брома «Этил дау кемикл компани».

На заводе Кьюр-Бича, согласно ранее разработанной технологии, смесь морской воды с кислотой и хлором заливалась в верхнюю часть кирпичной башни с встроенными внутри нее деревянными решетками. Растворенный в морской воде бром восстанавливался хлором до относительно летучего элементарного брома, а присутствующая в смеси кислота препятствовала гидролизу хлора. По мере того как смесь морской воды с бромом стекала из верхних частей башни, производилась продувка воздуха снизу вверх. Проходящий воздух выносил свободный бром из морской воды и переносил его в абсорбционную башню, заполненную кальцинированной содой, после чего уже не содержащая брома морская вода сливалась обратно в море. Насыщенный бромом раствор кальцинированной соды обрабатывался серной кислотой с целью перевода броматов и бромидов натрия в свободный бром. Затем смесь закачивалась в испарительную колонку, где производилась отгонка и вторичная конденсация брома в стеклянные или керамические сосуды. Дальнейшая очистка брома путем дистилляции позволяла получать в конечном итоге продукт с содержанием брома до 99,7%.

В 1937 г. этот процесс был несколько модифицирован. Так, при первичной отгонке брома в качестве переносящих агентов использовались сернистый ангидрид и воздух. В результате бром высвобождался в форме бромистоводородной кислоты, что позволяло существенно улучшить его последующую очистку. И хотя эффективность извлечения брома в обоих процессах превышает 90%, в настоящее время в США почти исключительно применяется процесс прямой экстракции брома из морской воды с использованием сернистого ангидрида (Shigley, 1951).

Извлечение магния из морской воды

Магний является самым легким из применяющихся в строительстве металлов. Его удельный вес 1,74, тогда как у алюминия он равен 2,70, а у железа — 7,87. Наиболее широкое применение этот металл находит в строительстве транспортных средств. Кроме того,

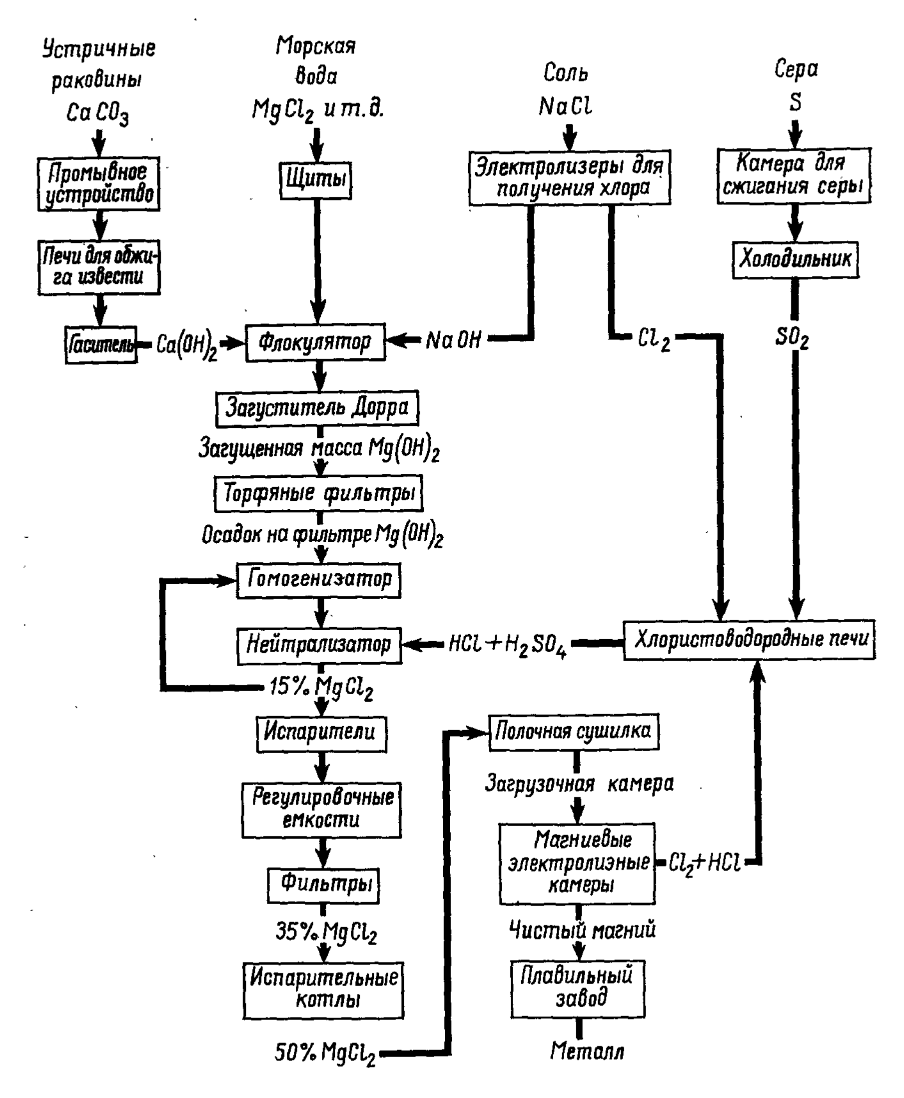


Рис. 9. Схема технологического процесса извлечения магния из морской воды по Шигли (Shigley, 1951).

магний используется как компонент сплавов с алюминием, в системах анодных и катодных защитных покрытий, в импульсных фотолампах и во многих других областях техники. К 1964 г. ежегодное мировое производство магния составляло около 150 тыс. *т*.

В морской воде содержится примерно 0,13% магния. И несмотря на то что такая концентрация составляет всего лишь $^{1}/_{300}$ того количества, которое содержится в магниевой руде, добываемой на суше, для Соединенных Штатов главным источником этого металла является морская вода. Впервые магний был получен из морской воды в Англии (Armstrong, Miall, 1946), однако первое крупное предприятие по извлечению магния из морской воды было сооружено близ Фрипорта в начале 1941 г. «Этил дау кемикл компани». До этого времени магний в США получали из скважинных рассолов и из магнезитовых месторождений.

Выбор места для постройки завода близ Фрипорта был продиктован следующими весьма благоприятными обстоятельствами. Наличие дешевого природного газа позволяет эффективно его использовать для получения тепла и электроэнергии. Географическое местоположение завода дает возможность сливать сточные, отработанные воды обратно в Мексиканский залив, с крайне ничтожной возможностью разбавления ими потребляемых морских вод. Очень дешевую известь можно получать из известковых раковин, добываемых со дна Мексиканского залива, всего в нескольких милях от магниевого завода. На рис. 9 показана технологическая схема извлечения магния на заводе близ Фрипорта, а один из участков этого завода изображен на рис. 10.

Морская вода поступает на предприятие со скоростью около 1 млн. галлонов в час через подводные шлюзовые ворота канала, соединенного с Мексиканским заливом. Преимущество такой системы снабжения состоит в том, что нижние слои воды обладают значительно более высокой соленостью, чем поверхностные воды в районе завода. В искусственном бассейне вода непрерывно обрабатывается известковым молоком (выше упоминалось, что известь получают путем прокаливания устричных раковин). В результате реакции известкового молока с соединениями магния образуется жидкий илоподобный осадок нерастворимой гидроокиси магния, который затем перекачивается в отстойники. Осадок составляет примерно 2% общего объема морской воды, расходуемого в этом производстве, иными словами, уже на первой стадии технологического процесса осуществляется 100-кратное концентрирование полезного компонента. Отработанные воды спускаются в реку Брасос, впадающую в Мексиканский залив на значительном удалении от завода.

Отфильтрованную гидроокись магния растворяют в соляной кислоте. Полученный раствор хлорида магния концентрируют выпариванием, для того чтобы частично избавиться от захваченных из морской воды солей. Кальций осаждается в виде нерастворимого сульфата или гипса добавлением к раствору сульфата магния, после этого раствор снова фильтруют, чтобы отделить гипс и другие соли,

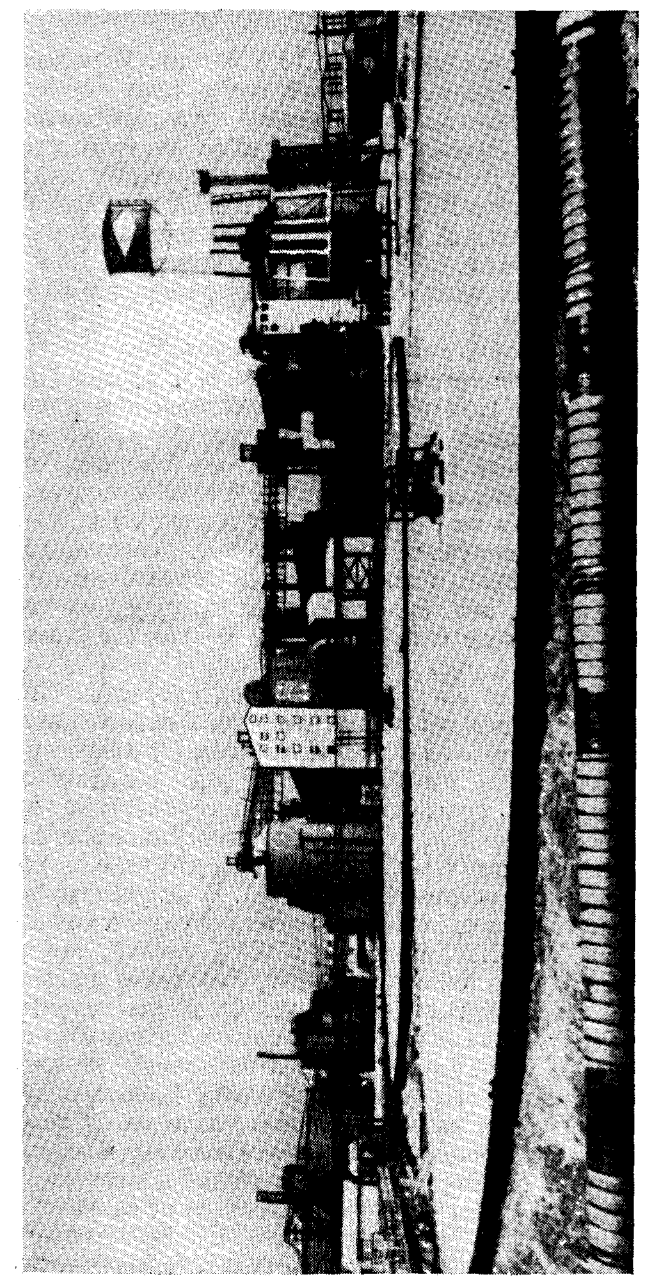


Рис. 10. Общий вид магнийперерабатывающей установки на заводе «Этил дау кемикл компани», Фрипорт (Техас). На переднем плане видны загустители Дорра, в которые смесь морская вода — известь перекачивается с целью ускорить выпадение в осадок хлористого магния.

и затем концентрируют выпариванием. Когда концентрация хлорида магния достигнет примерно 50%, а температура раствора поднимется приблизительно до 170°, его распыляют на предварительно высушенный твердый $MgCl_2$. Растворитель мгновенно превращается в пар, а хлорид магния при этом осаждается. Высушенный твердый осадок затем помещают в электролитическую камеру, где он разлагается до металлического магния и газообразного хлора. Хлор преобразуется в соляную кислоту, которую успешно используют в последующих циклах процесса. Металлический магний отчерпывается из электролитической камеры и формируется в виде болванок. Содержание металла в них превышает 99,8% (Shigley, 1951).

Общая потребность США в сыром, первичном металлическом магнии уже со времени конца второй мировой войны удовлетворялась за счет производства его из морской воды. Во время войны правительство США построило ряд заводов, которые использовали в качестве сырья для производства магния магнезит, доломит, откачиваемые из скважин рассолы и морскую воду. Однако к концу войны ни один из этих заводов не мог выдержать конкуренции с предприятиями, извлекающими магний из морской воды, и это несмотря на то, что первым заводам правительство гарантировало полный сбыт продукции, тогда как предприятия, работавшие на морской воде, таких гарантий не имели.

Выбор участка для постройки магниевого завода определяется не столь жесткими требованиями, нежели завода, получающего бром из морской воды. Исключение, правда, составляет тот случай, когда извлечения брома и магния производятся совместно. Так, в процессе экстрагирования магния температура морской воды не имеет серьезного значения, менее важен и расход сырья: на производство 1 фунта элементарного магния расходуется всего лишь 5% тех количеств морской воды, которые используются при экстракции брома. Самыми важными факторами, диктующими целесообразность выбора места для завода, являются близость источников дешевой извести, топлива и электроэнергии. Эффективность процесса извлечения магния из морской воды составляет 85—90%. И хотя современные технологические возможности позволяют значительно полнее экстрагировать магний из морской воды, экономически это невыгодно, так как подсчитано, что увеличение коэффициента извлечения более 90% сопровождается резким возрастанием капитальных затрат на каждый процент прироста.

Одно из достоинств, присущих рассматриваемому процессу, состоит в том, что низкая стоимость сырья может быть еще более уменьшена, если эти материалы подавать непосредственно в технологическую линию путем их перекачки. Такая механизированная подача позволяет сделать производственный процесс в значительной

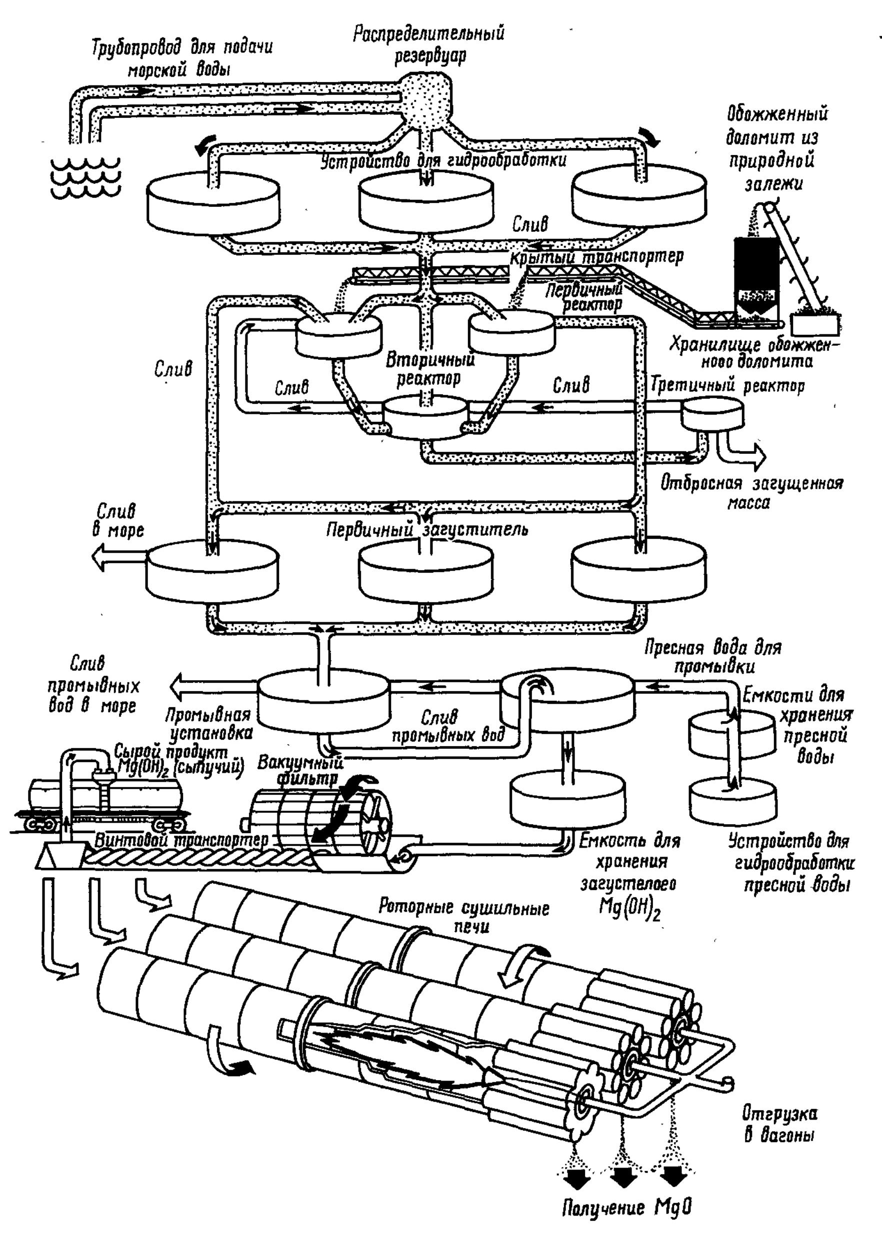


Рис. 11. Последовательность процесса на магниевом заводе компании «Кайзер алуминум энд кемикл» близ Мосс-Лендинга (Калифорния).

мере непрерывным и установить приборы автоматического контроля. Кроме того, положительная особенность завода такого типа состоит в чрезвычайном единообразии потребляемого им сырья.

Магниевые соединения

Магний в форме MgO, $Mg(OH)_2$ и $MgCl_2$ находит широкое применение в самых различных областях промышленности. Его используют как огнеупорный материал для внутренних покрытий в плавильных печах, как сырье для фармацевтического производства, в изоляторах, при производстве удобрений, искусственного шелка и бумаги и многого другого. Многие компании мира получают соединения магния из морской воды; в частности это характерно для Англии и США. Впервые промышленное извлечение магниевых соединений из морской воды проводилось как побочный процесс из остаточных рассолов при получении поваренной соли (Seaton, 1931; Manning 1936, 1938).

Схема процесса извлечения магниевых соединений из морской воды изображена на рис. 11. Такую технологическую схему применяют на своих предприятиях компании «Кайзер алуминум энд кемикл корпорейшн» близ Мосс-Лендинга (Калифорния). Морская вода смешивается с прокаленным доломитом. Происходит осаждение гидроокиси магния, которая затем отстаивается в больших концентрационных емкостях. После отстаивания гидроокись магния извлекается, промывается для удаления растворимых примесей и фильтруется с целью уменьшить содержание воды примерно до 50%. Часть полученной таким образом гидроокиси магния поступает в продажу в виде гомогенизированного осадка на фильтре, оформленного как брикеты. Эта продукция используется при производстве бумаги и магнезиальной изоляции. Оставшаяся на фильтре часть осадка затем вновь прокаливается до образования различных сортов MgO, которые могут быть использованы при получении искусственного шелка, резины, изоляционных покрытий, огнеупорных кирпичей. На рис. 12 показан завод компании «Кайзер» по производству магниевых соединений.

В США около 90% всего объема каустической кальцинированной окиси магния и около 50% огнеупорной магнезии получают из морской воды либо из рассолов, выкачиваемых из скважин.

Золото из морской воды

На разработку методов извлечения золота из морской воды потрачено так много сил и средств, что в этом отношении с ним трудно сравнивать какой-либо другой элемент. По вопросам, свя-

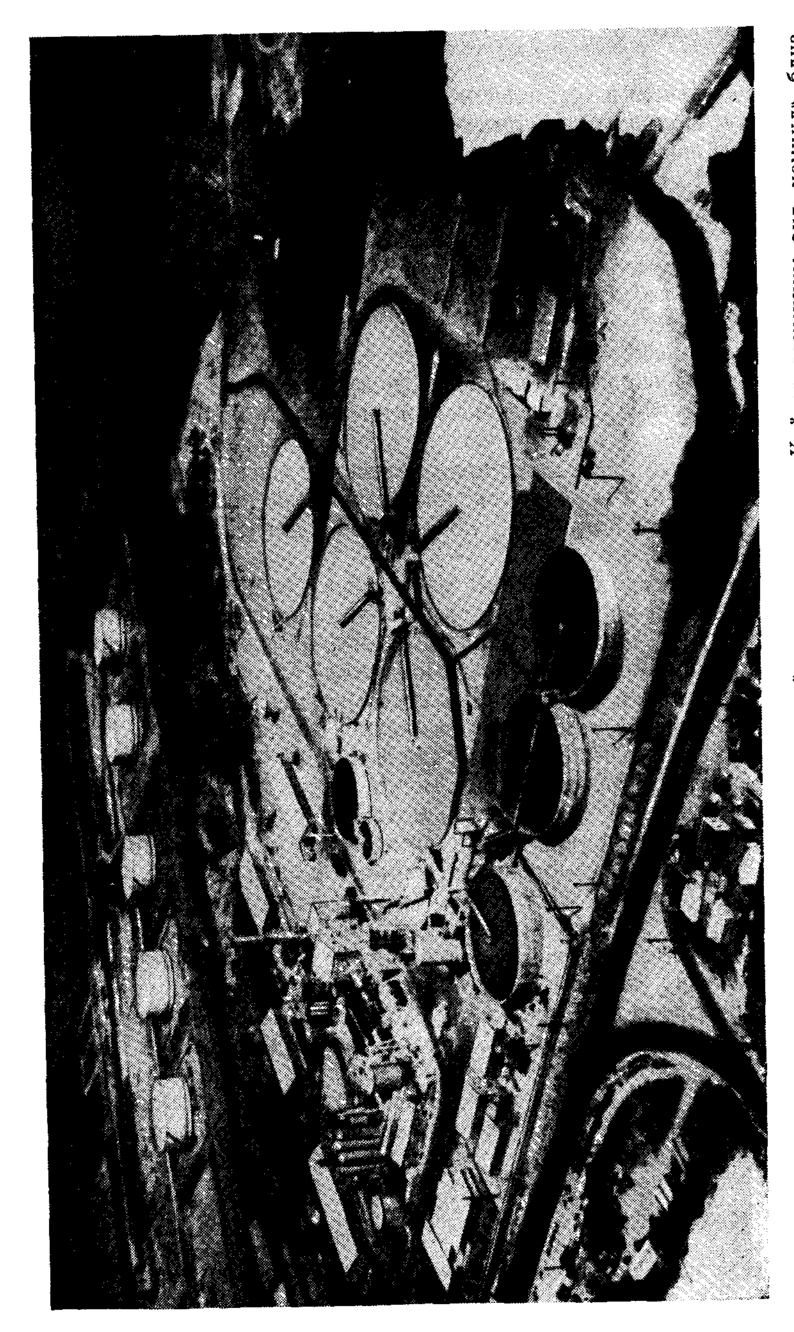


Рис. 12. Завод по извлечению магния из морской воды компании «Кайзер алуминум энд кемикл» близ Мосс-Лендинга (Калифорния) (снимок с самолета).

занным с экстракцией золота из морской воды, было выдано много патентов, касающихся как самих методов, так и оборудования (Bardt, 1927; Baudin, 1916; Bauer, 1912; Cernik, 1926; Bitter, 1938; Stoces, 1925). В 1866 г. один из членов Французской Академии наук обнаружил присутствие ничтожных количеств золота в морской воде. А позднее, в 1886 г., было сообщено, что содержание золота в водах Ла-Манша составляет до 65 *мг* на 1 *т* воды.

В начале этого столетия Сванте Аррениус указал, что прежние определения содержания золота в морской воде были преувеличены, по крайней мере в 10 раз. Но тем не менее расчеты самого Аррениуса показали, что минимальное содержание золота в морской воде не ниже 6 *мг* на 1 *т*. По этим расчетам, в Мировом океане заключено примерно 8 млрд. *т* золота. Такого количества золота вполне достаточно, чтобы сделать каждого человека на земле миллионером. Но, несмотря на многочисленные патенты и проекты, до сих пор из морской воды не получено еще никаких практически ощутимых количеств этого металла.

В конце первой мировой войны блестящий немецкий химик, лауреат Нобелевской премии доктор Фриц Хабер утверждал, что военный долг Германии можно оплатить золотом, извлеченным из моря. Считая, что концентрация золота составляет 5—10 *мг* на 1 *т* морской воды, Хабер укомплектовал исследовательское судно соответствующим персоналом и оборудованием для изучения наиболее высоких содержаний золота в океанах. Однако к своему большому огорчению, Хабер установил, что концентрации золота редко превышают 0,001 *мг* на 1 *т* воды (Haber, 1927). Самое высокое содержание золота отмечается в Южной Атлантике и составляет 0,044 *мг* на 1 *т*. Даже в заливе Сан-Франциско, куда впадают реки, дренирующие золотоносные районы, концентрация золота не намного превосходит среднее содержание этого элемента в открытом океане. После 10 лет, посвященных работе над этой проблемой, Хабер пришел к заключению, что извлечение золота из морской воды невыгодно. В настоящее время установлено, что полученные Хабером значения содержаний золота в морской воде являются несколько неточными, поскольку он не учитывал, очевидно, присутствия золота в химикалиях и в реакционных сосудах, которыми он пользовался во время анализов.

Методы экстракции золота из морской воды основаны на использовании сульфидных частиц, которые обладают большим сродством к золоту. При прохождении морской воды над этими частицами золото, как полагают, прилипает к поверхности сульфидов. Кроме того, в качестве материала для извлечения золота из морской воды предлагалась также ртуть.

Несмотря на множество попыток экстрагировать золото из морской воды, известен всего лишь один случай, когда были получены сколь-либо ощутимые количества этого металла. В связи с широко развернутыми работами на заводе по извлечению брома в Северной Каролине «Этил дау кемикл компани» проводила исследование возможностей экстракции других металлов, включая золото. В результате переработки 15 *т* морской воды удалось извлечь 0,09 *мг* золота, стоимость которого составляет примерно 0,0001 долл. На сегодня это ничтожное количество составляет все то золото, которое было извлечено из морской воды (Terry, 1964).

Другие вещества, извлекаемые из морской воды

Помимо обычной соли, брома, магния и его соединений, из морской воды иногда извлекается ряд других веществ. Они, как правило, являются побочными продуктами при производстве соли либо их получают через промежуточное посредничество некоторых растений или рыб.

Впервые йод был обнаружен в золе водорослей в 1811 г. французом Бернаром Куртуа, владельцем фабрики по производству селитры. В поисках подходящего сырья для получения щелочи он решил использовать для этой цели водоросли. Очищая реакционные сосуды, в которых находилась горячая концентрированная серная кислота, он обратил внимание на выделения испарений фиолетового цвета из золы водорослей. Пары конденсировались на стенках более охлажденной части сосуда в виде темных металлоподобных кристаллов (Armstrong, Miall, 1946). Содержание йода в некоторых водорослях, в частности в *Laminaria*, оказалось равным примерно 0,5% в пересчете на воздушно-сухую основу. Концентрация же йода в морской воде равна приблизительно 0,05 *мг/л*, или около 0,000005%. Таким образом, в указанных видах водорослей происходит 100 000-кратное концентрирование йода в сравнении с его содержанием в морской воде.

Вскоре после открытия Куртуа было установлено значение йода для медицины. Началось интенсивное развитие промышленности, главным образом в Северной Англии, по извлечению йода из морских водорослей. В 1846 г. в Глазго функционировало более 12 фабрик, экстрагирующих йод из морских водорослей. Однако обнаружение йода в чилийских залежах нитратов привело к упадку добычи йода из морских водорослей.

Примерно в то же время из морских водорослей извлекались значительные количества калиевых и натриевых солей. Технология этого процесса, по существу, была не разработана. Обычно проводилось простое выщелачивание водорослей водой и последующее выпаривание полученного раствора. Другой весьма распространенный метод получения солей состоял в том, что водоросли сжигались, а зола выщелачивалась водой. В результате этих примитивных процессов йод получался в виде соединений — йодидов калия либо натрия, которые при смешивании их с серной кислотой и двуокисью марганца восстанавливались до элементарного йода.

В истории использования водорослей выделяются три различных периода: а) первый — когда водоросли применялись как сырье для получения щелочи, б) второй — когда их использовали для извлечения йода и в) третий — когда из водорослей добывали поташ. Однако каждый из периодов заканчивался созданием более совершенных методов получения этих продуктов из более дешевого сырья, добываемого на суше. В настоящее время водоросли используются как сырье для получения натриевого альгината — органического соединения, применяемого в качестве желатинообразующего и эмульсиообразующего агентов при производстве продуктов питания. Крупные предприятия, перерабатывающие морские водоросли в качестве сырья для производства рассматриваемых химических соединений, размещены на побережье Южной Калифорнии. Во многих частях света, особенно на Востоке, водоросли широко используются как продукты питания. В некоторых приморских странах их применяют в качестве удобрений.

Добыча минеральных соединений при опреснении морских вод

В последние годы уделяется особое внимание проблеме опреснения морских вод. Как правило, концентрация солей в сбросных водах в этом случае во много раз превышает содержание этих солей в исходной морской воде. В ходе работ по извлечению минеральных соединений из таких рассолов получены весьма обнадеживающие результаты. Это относится к снижению расходов по перекачиванию вод, поступающих на перерабатывающий завод с относительно высокой температурой рассола и примерно в 4 раза повышенной концентрацией.

Если процесс опреснения морской воды окажется рентабельным, то количество минеральных соединений, которые можно было бы извлекать из сбросных вод, во много раз превысит ожидаемые потребности. Допустим, например, что в ближайшие несколько десятков лет население прибрежных областей достигнет примерно 100 млн. человек, которые будут ежегодно расходовать для бытовых и промышленных целей в среднем по 100 тыс. галлонов воды на душу населения. Такой темп потребления в конечном итоге может достичь величины примерно 10^{13} галлонов, или 10 куб. миль,

воды в год. При поступлении этого объема воды из океана и эффективности извлечения пресной воды 25% через перерабатывающие опреснительные заводы будут проходить 6,4 млрд. *т* хлорида натрия, 240 млн. *т* магния, 160 млн. *т* серы, 800 тыс. *т* бора, 2 тыс. *т* алюминия, 400 *т* марганца, 560 *т* меди, 560 *т* урана, 2 тыс. *т* молибдена, 40 *т* серебра и около 1 *т* золота. Будем считать, что экономически выгодно добывать лишь 10% этих количеств и что население, для которого проводилось опреснение морской воды, способно потреблять эти минеральные компоненты. Тогда, основываясь на статистических данных, помещенных в табл. 3, можно сделать вывод, что темпы извлечения молибдена, бора и брома

Таблица 3

Количества минеральных компонентов (в *т*), которые можно было бы извлечь из сбросных рассолов конверсионных заводов с производительностью 10^{13} галлонов пресной воды в год

Элемент	Годовая продукция, *т*	Производство на душу населения при общей его численности 10^8 человек, *т/год*	Современное потребление в США на душу населения, *т/год*	Отношение производства к потреблению
NaCl	$64 \cdot 10^8$	64	0,145	440
Магний	$2,4 \cdot 10^8$	2,4	$25 \cdot 10^{-4}$	10 000
Сера	$1,6 \cdot 10^8$	1,6	0,033	50
Калий	$68 \cdot 10^6$	0,68	0,010	68
Бром	$1,2 \cdot 10^6$	0,012	$4,7 \cdot 10^{-4}$	25
Бор	$0,8 \cdot 10^6$	0,008	$5,5 \cdot 10^{-4}$	15
Алюминий	2000	$2 \cdot 10^{-5}$	0,013	0,001
Марганец	400	$4 \cdot 10^{-6}$	0,0033	0,001
Медь	560	$7 \cdot 10^{-6}$	0,0067	0,001
Уран	560	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,04
Молибден	2000	$2 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	24
Серебро	40	$6 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	0,02
Никель	400	$4 \cdot 10^{-6}$	0,001	0,004
Золото	1	$2 \cdot 10^{-9}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	0,0004

будут соответствовать их потреблению, в то время как производство других минеральных соединений будет значительно превышать потребность в этих веществах. Разумеется, нет никакой необходимости в извлечении всех солей. Целесообразно получать лишь те соли, которые пользуются сбытом. Во всяком случае в связи с техническими трудностями маловероятно, чтобы в настоящее время проводилось промышленное извлечение какого-либо элемента, концентрация которого в морской воде ниже, чем бора. Заслуживают внимания, однако, следующие соображения. Если удалось бы извлечь из морской воды уран и торий, то использование этих элементов в реакторах бридерного типа дало бы тепловую энергию, необходимую для работы конверсионных заводов по производству пресной воды.

В настоящее время сконструированы крупные ядерные реакторы, которые могли бы обеспечить тепловой и электрической энергией конверсионные опреснительные установки (Hammond, 1962). Подсчитано, что стоимость производства пресной воды составляет примерно 0,15 долл. за 1000 галлонов, что успешно выдерживает сравнение со стоимостью воды, потребляемой в городском хозяйстве или для ирригационных целей в некоторых районах. Крупный завод с реакторной установкой может производить ежедневно около 10^9 галлонов пресной воды; этого количества должно хватить для удовлетворения бытовых и хозяйственных нужд города с 4-миллионным населением либо для орошения посевов площадью 500 кв. миль. Трудно ожидать, однако, чтобы такие заводы стали в ближайшие несколько десятков лет серьезными источниками снабжения пресной водой. Недостаточно аргументированным является также и предположение о будущем потреблении минеральных компонентов морской воды и о характере изменения цен и других расходов. Иными словами, статистические выкладки, помещенные в табл. 3, представляют лишь теоретическую ценность.

ЭКОНОМИКА ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛОВ ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ

При изучении экономической стороны производства минералов из морской воды недостаточно учитывать только средства, которые затрачиваются на получение какого-то элементра или вещества; необходимо прежде всего провести сравнение методов извлечения этих веществ из различных источников, проанализировать распределение затрат, темпы потребления и множество других факторов. Потенциальная ценность извлекаемых из морской воды минералов была блестяще показана в выступлении МакИлхэнни и Балларда, сотрудников «Этил дау кемикл компани», на заседании Американского химического общества (McIlhenny, Ballard, 1963). В их докладе основное внимание было уделено оборудованию экстракционных заводов. Как указывают эти авторы, эксплуатация крупных экстракционных предприятий связана с техническими трудностями; поэтому они считают более целесообразным рекомендовать фабрику, перерабатывающую около 660 млрд. галлонов воды в год (около 1,2 млн. галлонов воды в минуту). В табл. 4 приводятся статистические данные о тех количествах минеральных продуктов, которые может дать фабрика в сопоставлении с их запасами и темпами потребления. В табл. 4 перечислено 11 минералов, количество

Таблица 4

Количество и стоимость продуктов, извлекаемых из морской воды на экстракционной фабрике, перерабатывающей 660 млрд. галлонов воды в год (McIlhenny, Ballard, 1963)

Получаемый продукт 1)	Производительность фабрики, 10^3 *т/год*	Продажная цена продукта, *долл./т*	Стоимость продукта, 1000 долл. в год	Потребление США в 1961 г., 10^3 *т/год*	Отношение производительности к потреблению	Подсчет запасов при темпах потребления 1961 г., число лет 2)	
						США	весь мир
NaCl	76 300	10	763 000	26 100	2,9	+1000	+1000
Магний	45	705	31 700	45	1,0	+1000	+1000
Соединения Mg	5 923	53	314 000	680	5,3	+1000	+1000
Сера	2 450	24	58 800	6 000	0,4	25	н. д. 3)
$CaSO_4$	6 105	4	24 400	10 000	0,6	н. д.	н. д.
KCl	2 062	31	64 000	1 880	0,6	160	5000
Br	184	430	79 000	85	2,2	+1000	+1000
$SrSO_4$	76	66	5 000	5	15	400	н. д.
Бура	113	44	5 000	100	1,1	200	н. д.
HF	3,8	320	1 200	330	0,01	30	50
LiOH	3,4	1 080	3 240	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.
Йод	0,14	2 200	306	1,3	0,11	н. д.	н. д.
MoO_3	0,041	3 200	132	15	$3\cdot10^{-3}$	150	100
Селен	0,011	11 500	127	0,5	0,02	100	н. д.
U_3O_8	0,007	16 000	112	26	$3\cdot10^{-4}$	10	30
V_2O_5	0,014	2 760	39	6,7	$2\cdot10^{-3}$	н. д.	н. д.
$BaSO_4$	0,24	160	38	820	$2\cdot10^{-4}$	80	н. д.
Серебро	0,0008	35 000	28	5,5	$1\cdot10^{-4}$	6	20
Золото	0,00002	1 000 000	20	н.д.	н.д.	н. д.	н. д.
Олово	0,008	2 240	18	49	$2\cdot10^{-4}$	н. д.	н. д.
Фосфаты	0,22	70	15	6 100	$3\cdot10^{-5}$	+1000	+1000
Алюминий	0,03	450	13	2 300	$1\cdot10^{-5}$	7	120
Цинк	0,05	230	12	460	$1\cdot10^{-4}$	35	30
Никель	0,006	1 580	10	180	$3\cdot10^{-5}$	3	40
Медь	0,008	620	5	1 230	$1\cdot10^{-5}$	30	35
TiO_2	0,0047	540	3	570	$1\cdot10^{-5}$	40	110
ThO_2	0,0002	11 000	2	0,1	$2\cdot10^{-3}$	+1000	н. д.
Кадмий	0,0004	3 600	1,5	5	$8\cdot10^{-5}$	6	40
As_2O_3	0,0074	100	0,7	26	$3\cdot10^{-4}$	100	н. д.
Кобальт	0,0002	3 040	0,6	5	$4\cdot10^{-5}$	8	100
Сурьма	0,0006	650	0,4	13	$5\cdot10^{-5}$	3	100
MnO_2	0,005	50	0,3	1 000	$5\cdot10^{-6}$	н. д.	35

1) Продукты перечислены в форме соединений, поступающих в продажу, данные же о потреблении включают и другие формы.

2) Допуская современный уровень технологии изделия; +1000 указывает, что продукт извлекается из моря.

3) н. д. — нет достаточных данных для статистических подсчетов.

которых, получаемое на фабрике, оценивается более чем в 1 млн. долл. Кроме того, на той же фабрике дополнительно извлекается еще 4 минеральных продукта, годовая стоимость которых превышает 100 тыс. долл.

МакИлхэнни и Баллард подсчитали, что стоимость постройки завода, перерабатывающего каждую минуту 1,2 млн. галлонов морской воды, составляет около 100 млн. долл. В функции всех заводов такого типа входит: переработка морской воды, выполнение определенного комплекса физических или химических операций, связанных с извлечением продукта, получение продукта в годной для продажи форме, слив отработанных вод без возможности разбавления ими потребляемых морских вод. Согласно МакИлхэнни и Балларду, формула эксплуатационных расходов экстракционного предприятия выглядит следующим образом:

Эксплуатационные расходы (в долл.) за год = 1,083 (затраты на энергию + расходы на минеральное сырье) + 0,1132 (инвестиционные затраты).

Общая валовая стоимость всех производимых материалов при индивидуальной годовой стоимости продукции, не превышающей 5 млн. долл., составляет 7 млн. долл в год. Эта стоимость примерно на 4,3 млн. долл. меньше суммы инвестиционных затрат. Так как технологическая схема, по которой работает этот завод, предусматривает перекачивание морской воды через его экстракционные установки, то подсчитано, что экономически нерентабельно производить какие-либо минералы или их комбинации, если концентрация этого компонента в морской воде ниже, чем концентрация бора. Однако иногда удается экстрагировать эти минералы в качестве побочных продуктов при извлечении других, более распространенных соединений. При этом следует указать, что дополнительные производственные расходы по извлечению добавочных элементов, как правило, увеличивают стоимость последних.

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ МОРЯ

Успешное применение ионного обмена в технологии позволило разработать совершенно особые способы извлечения элементов из морской воды. Сущность этих способов заключается в том, что в одних случаях экстракционный агрегат, состоящий из пористого контейнера, заполненного ионнообменной смолой, протаскивают сквозь воду, в других — вода может проходить через контейнер с ионнообменной смолой, поставленный на якорь в таком участке океана, где действуют океанские течения, например во Флоридском проливе. Можно также наносить покрытие из ионнообменной смолы на обшивку судов, которые будут заходить в порты, где имеются элюирующие установки, либо буксировать контейнер за движущимся в океане судном.

Морские организмы существенно загрязняют ионнообменные смолы и контейнеры, однако разработка мер защиты от их вредного воздействия представляет большие трудности. Кроме того, весьма сложной проблемой является создание ионнообменной смолы, которая характеризовалась бы высокой избирательностью по отношению к некоторым ценным элементам, например урану или серебру. При этом следует иметь в виду, что морская вода отличается значительным избытком других ионов: натрия, хлора и т. д. Однако достигнутые в последнее время успехи в изучении селективных свойств ионнообменных смол вселяют надежду, что их удастся широко применять уже в ближайшем будущем.

Для охлаждения силовых агрегатов электростанций во многих случаях используют морскую воду, потребляя ее в огромных объемах. В Северной Калифорнии планируется сооружение электростанции мощностью 300 тыс. *квт* и суточной потребностью в воде около 360 млн. галлонов. За год же через ее систему охлаждения пройдут такие объемы морской воды, в которых количества магния, брома, бора, алюминия, меди, урана и молибдена оцениваются в 30 млн. долл. Кроме того, в тех же объемах воды содержится на 180 млн. долл. хлористого натрия, что соответствует примерно годовому потреблению соли США. Помимо этой электростанции, на Калифорнийском побережье в настоящее время строится еще около десяти. Таким образом, широкое использование дешевых методов избирательного экстрагирования одного или нескольких элементов позволит рентабельно получать значительные количества минеральных компонентов из морской воды, расходуемой на охлаждение силовых агрегатов (стоимость электроэнергии для перекачивания морской воды в производственном процессе входит в общие расходы по эксплуатации электростанции). Кроме того, относительно высокая температура воды способствует некоторым экстракционным процессам; следует лишь исключить возможность смешения поступающих и отработанных вод.

Извлечение взвешенных веществ из морской воды

Помимо растворенных веществ, в морской воде заключены грандиозные количества веществ, находящихся во взвешенном состоянии. Около 15% марганца, присутствующего в морской воде, находится в форме тончайших частиц (Goldberg, Arrhenius, 1958). Наибольшая, почти подавляющая часть золота присутствует в мор-

ской воде либо в форме коллоидальной взвеси, либо в виде частиц, прилипших к поверхностям суспензированных глинистых минералов. Преобладающие количества карбонатов и кремнезема моря находятся в раковинах, скелетах животных и в растительных организмах, живущих в морской воде. Многими исследователями указывается, что весьма ощутимые количества таких элементов, как свинец и железо, присутствуют в морской воде в форме взвешенных частиц (Chow, Patterson, 1962; Goldberg, 1954).

С экономической точки зрения процесс отфильтровывания из морской воды таких очень тонких частиц, очевидно, является малорентабельным, особенно если учитывать расходы по перекачиванию воды через фильтрующие системы наряду с затратами на остальные процессы извлечения. Однако извлечение взвешенных веществ из отработанных вод электростанции, расположенной на побережье, либо от какого-то иного предприятия, перерабатывающего огромные объемы воды, может оказаться экономически выгодным. Главным препятствием для широкого развития рассматриваемых методов извлечения является загрязнение фильтров морскими организмами.
Многие из взвешенных в морской воде частиц несут электрический заряд. Поэтому применение особой модификации электростатического процесса, действующего в некоторой проточной системе и индифферентного в отношении растворенных ионов, позволит извлекать некоторые из этих коллоидов.

Концентрирование элементов морскими организмами

Способность морских организмов накапливать некоторые элементы в своем теле известна давно. Причем концентрация таких элементов в определенных частях организмов многократно превышает содержание данных элементов в морской воде. Например, концентрация ванадия, захватываемого студенистым веществом оболочников, в 280 тыс. раз превышает его содержание в морской воде (Goldberg et al., 1951). Ряд других морских организмов концентрируют медь и цинк примерно в миллион раз относительно морской воды. В некоторых частях скелета рыб отмечается накопление свинца в 20 млн. раз сравнительно с морской водой. В табл. 5 приводятся величины концентрации ряда элементов в морских организмах.

Несмотря на высокий коэффициент обогащения ванадия, общее содержание его даже в оболочниках все же весьма невелико — около 0,06%, чтобы рассматривать эти организмы в качестве возможной руды. Особую важность представляет знание механизма, посредством которого морские организмы концентрируют эле-

Таблица 5

Коэффициенты обогащения, характеризующие степень накопления различных элементов в морских организмах

Элемент	Концентрация элемента		Коэффициент обогащения	Морской организм	Источник
	в морской воде, мг/кг	в организме [1]), мг/кг			
Титан	0,001	40	40 000	Водоросли	Walford, 1958
Ванадий	0,002	560	280 000	Оболочники	Goldberg et al., 1951
Кобальт	0,0005	1	2 000	Водоросли	Walford, 1958
Никель	0,002	5	2 500	Водоросли	Walford, 1958
Молибден	0,01	60	6 000	—	Goldberg, 1957
Железо	0,01	1 000	100 000	Водоросли	Walford, 1958
Свинец	0,00003	700	20 000 000	Кости рыб [2])	Arrhenius et al., 1957
Олово	0,003	1 000	330 000	Кости рыб	Arrhenius et al., 1957
Цинк	0,01	10 000	1 000 000	Кости рыб	Arrhenius et al., 1957
Хром	0,00005	2	40 000	Водоросли	Walford, 1958
Серебро	0,0003	7	21 000	—	Goldberg, 1957
Рубидий	0,12	150	1 000	Водоросли	Walford, 1958
Литий	0,17	6	30	Водоросли	Walford, 1958
Стронций	8,0	3 000	400	Водоросли	Walford, 1958
Барий	0,03	100	3 300	Водоросли	Walford, 1958
Марганец	0,002	120	60 000	Водоросли	Walford, 1958
Медь	0,003	3 000	1 000 000	Кости рыб	Arrhenius et al., 1957
Золото	0,000004	0,0014	1 400	—	Goldberg, 1957
Германий	0,00007	0,5	7 600	—	Goldberg, 1957
Йод	0,06	50	30 000	Водоросли	Walford, 1958

[1]) Содержание в сухом зольном остатке организма.
[2]) Накопление этого элемента в костях рыбы не обязательно при ее жизни.

менты. Познание этих процессов позволит имитировать природные явления и привести к созданию эффективного метода извлечения полезных компонентов из весьма разбавленных растворов. Возможны также и такие методы, как искусственное разведение в море подобных сверхконцентрирующих полезные элементы животных и растений.

Однако проблемы искусственного разведения в море рыб или растений остаются пока все еще не решенными. К тому же очевидно, что эти морские организмы представляют значительно бо́льшую ценность как источники продуктов питания, чем как сырье для получения минеральных компонентов; исключение составляют, пожалуй, такие элементы, как золото или уран, конечно, при условии, что будут преодолены технологические трудности их извлечения. Крайне маловероятно, чтобы способы экстрагирования были бы практически освоены в ближайшие десятилетия. Однако в будущем, возможно, будут найдены морские организмы, накапливающие в своем теле некоторые ценные элементы до промышленных кондиций. Так, установлено, что серебро концентрируется в рыбных остатках (Arrhenius et al., 1957), а водоросли, как известно, служили в прошлом сырьем для получения калия и йода.

ГЛАВА 4

КОНТИНЕНТАЛЬНЫЙ ШЕЛЬФ

Континентальный шельф — область океанского дна, располагающаяся между средним уровнем отлива и участком резкого изменения наклона океанского дна, ограничивающим внутренний край материкового склона. Увеличение крутизны подводного склона происходит в среднем на глубине около 430 футов ниже современного уровня моря (Shepard, 1963). Полагают, что в прошлом эта линия находилась на глубине около 600 футов, поэтому неокеанологи называют обычно изобату 600 футов внешним краем континентального шельфа. Средний уклон зоны шельфов земного шара составляет менее одной восьмой градуса, или около 12 футов на милю, средняя ширина — около 42 миль, причем минимальная — меньше 1 мили, а максимальная — превышает 750 миль (Shepard, 1963). Распространение континентальных шельфов на земном шаре показано на рис. 13.

Между шельфовым краем и глубоководной областью океанского дна располагается материковый склон. Его ширина в среднем составляет примерно 10—20 миль, а наклон — около 4°. Нередки склоны, характеризующиеся крутизной в 25°, а иногда даже в 45° (Trumbull, 1958).

Континентальные шельфы можно рассматривать как подводное продолжение окраинных областей прилегающей суши, ибо, как правило, в их геологическом строении немало общих черт со смежными регионами континента. Несмотря на то что континентальный шельф обычно считается плоской, лишенной примечательных особенностей, равниной, в этой части океана нередко встречаются каньоны, впадины и подводные возвышенности. В преобразовании наклона и глубины континентального шельфа принимают участие ледники, реки, коралловые постройки. В одних частях области шельфа происходит интенсивное накопление осадков, в других — их эрозия. Нигде в иных областях океана не наблюдается столь резких изменений в поверхностном слое осадков.

Выделяют два типа континентальных шельфов: широкий, относительно мелководный и монотонно ровный, встречающийся близ устойчивых берегов обширных равнин суши, и узкий, круто наклоненный, со сложным рельефом, связанный с берегами, вдоль которых простираются складчатые горы. Континентальный шельф пер-

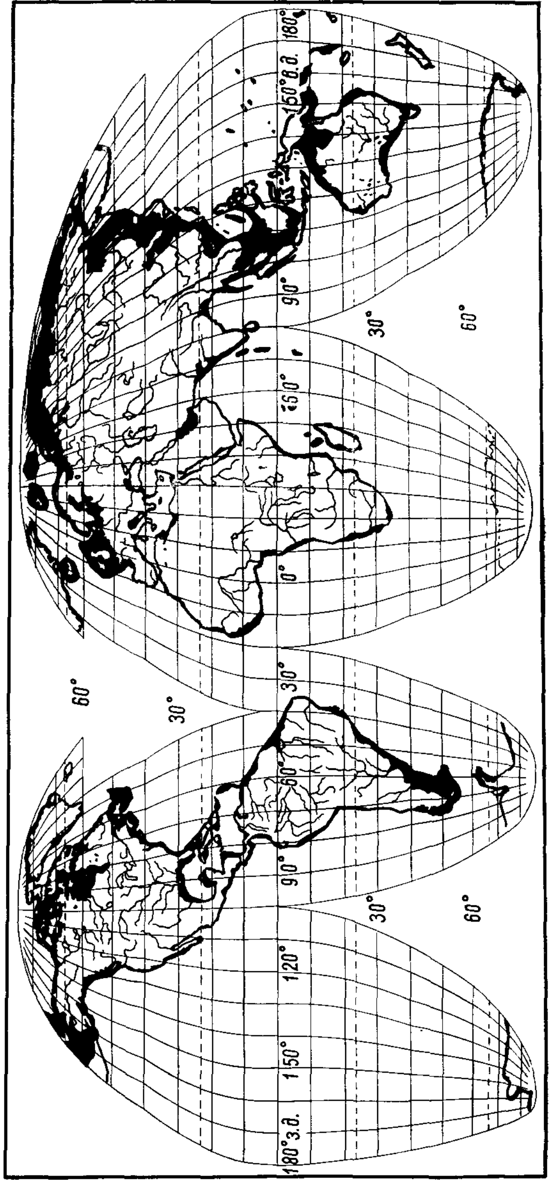


Рис. 13. Континентальные шельфы Мирового океана (зачернены).

вого типа окаймляет восточное побережье Соединенных Штатов, второй тип развит вдоль западной окраины американского материка.

Осадки в пределах области шельфа распределены неравномерно, без отчетливой связи с глубиной и удаленностью от берега. Однако некоторые обобщения все же возможны. Так, песок обычно распространен в зоне открытого шельфа, тогда как в закрытых заливах и во внутриконтинентальных морях преобладают глинистые илы. Во внешних частях открытых шельфов растространены более грубозернистые осадки и вскрываются коренные породы. В морской зоне обширных пляжей преобладают песчаные отложения.

Породы зоны шельфа, как правило, весьма схожи с толщами, развитыми в смежных областях суши. Поэтому минеральные залежи континентального шельфа имеют много общего с месторождениями тех же полезных ископаемых на материке как по характеру залегания, так и по качеству сырья. Это предположение, казалось, подтвердило изучение месторождений в области Мексиканского залива и залежей морских площадей близ Калифорнийского побережья и других районов. Однако поскольку эти выводы сделаны на основании статистических данных о запасах нефти областей Мексиканского залива и Калифорнии, они не могут быть обобщены применительно к месторождениям твердых полезных ископаемых. Исключения составляют, по-видимому, лишь месторождения серы в области Мексиканского залива, которые связаны с соляными куполами.

ЗАЛЕЖИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ОСАДКОВ КОНТИНЕНТАЛЬНОГО ШЕЛЬФА

Залежи различных минеральных компонентов континентальных шельфов земного шара являются характерными образованиями той среды, в которой они встречаются. К ним принадлежат накопления фосфоритов, глауконита и известковых раковин.

Разработка залежей известковых раковин ведется в ряде областей. Так, в течение многих лет добываются устричные раковины близ южного окончания залива Сан-Франциско, которые используются затем для производства цемента и извести. Устричные раковины, драгируемые «Этил дау кемикл компани» со дна небольшой бухты Галвестон, в Мексиканском заливе, используются для осаждения магния из морской воды. Поднятые на поверхность раковины переправляются на баржах во Фрипорт (Техас), где их промывают и складируют в виде больших конусообразных насыпей (рис. 14). Затем эти раковины измельчаются, прокаливаются

до образования CaO и добавляются к морской воде в качестве реагента, осаждающего магний.

Накопления раковин встречаются близ берегов и других, выходящих к побережью Мексиканского залива североамериканских штатов, а также вдоль побережья Флориды до мыса Романо. Мощность ракушечных наслоений достигает местами более 25 футов. Однако об их горизонтальной протяженности известно очень немного; по мнению некоторых исследователей, она весьма велика. Разработка месторождений подобного типа проводится компаниями большинства южных штатов, Начиная с 1940 г. одни лишь компании штата Техас добыли для различных промышленных целей более 45 млн. *т* раковин.

Осадки континентальных шельфов многих областей, в частности тропических и субтропических широт, состоят преимущественно из мелких обломков кораллов и раковин. Такие известковистые пески можно использовать для производства извести или

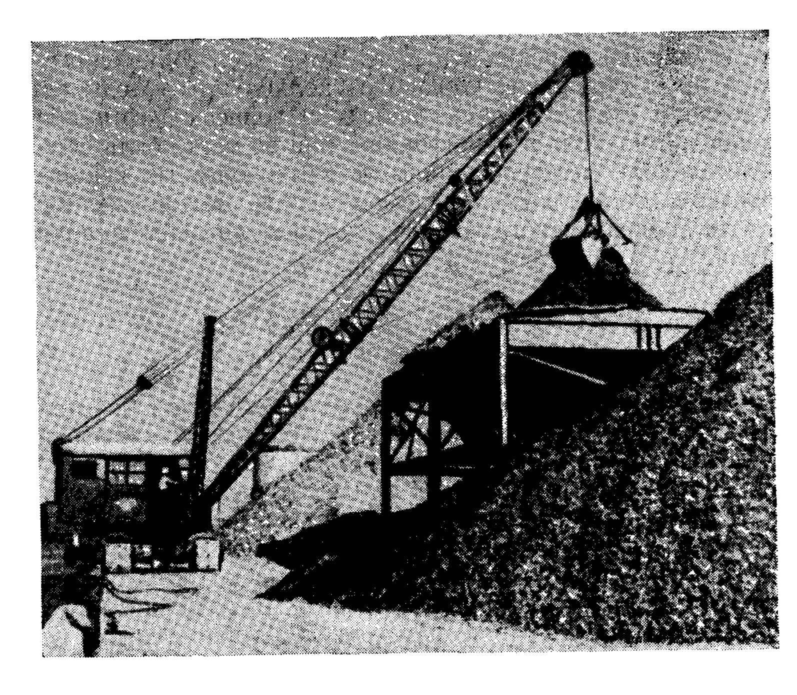


Рис. 14. Выгрузка устричных раковин с баржи. Для получения негашеной извести раковины промывают и обжигают; полученный продукт подвергают гашению и используют для осаждения магния из морской воды. Разработка залежей раковин ведется в заливах Галвестон и Матагорда.

цемента. Однако низкая стоимость добычи цементных пород и их широкая распространенность на суше могут оказаться факторами, которые ограничат районы дальнейших поисков таких пляжевых либо морских песков уже известными залежами.

В водах близ Калифорнийского побережья проводятся сборы абалоновых раковин, которые применяются в качестве декоративных материалов и для изготовления различных сувениров. Однако добыча этих раковин сравнительно невелика. В тропических лагунах и заливах ведется лов материнских жемчужниц и иных раковин, используемых в ювелирном деле и при изготовлении пуговиц. Большая часть раковин собирается вручную жителями тихоокеанских островов, для которых этот промысел является основным источником дохода. Кроме того, жемчужные устричные раковины собираются также на континентальных шельфах, главным образом Японии и северной Австралии, либо в лагунах коралловых атоллов.

ФОСФОРИТЫ

Фосфориты весьма распространены в поверхностных осадках континентального шельфа ряда областей земного шара. Фосфорит, или фосфатная порода, представляет собой основной промышленно важный источник фосфора — элемента, крайне необходимого для осуществления жизненного цикла всех живых существ. Животные организмы получают этот элемент из растений, которые в свою очередь заимствуют его из почвы. Если в интенсивно эксплуатируемую почву постоянно не вносить фосфор в виде природных или химических удобрений, то урожайность такой почвы очень быстро снизится.

Применение фосфатных соединений в качестве удобрений было начато еще за 200 лет до н. э. С тех пор и до середины XIX в. основным источником сырья для фосфорных удобрений служили кости животных и рыб, а также гуано. В 1857 г. было установлено, что природные фосфаты можно при помощи кислотной обработки перевести в растворимые, легкодоступные для растений формы и использовать затем как удобрение. Пятью годами позже, в 1862 г., в Англии ежегодно производилось уже 200 тыс. *т* фосфорных удобрений, получаемых главным образом в результате растворения в кислотах фосфатных пород. С этого времени добыча фосфоритов неуклонно увеличивалась, и в 1963 г. в мире уже добывалось свыше 40 млн. *т* фосфатного сырья.

60% добываемых в США фосфатных пород используется для производства сельскохозяйственных удобрений. Приблизительно 25% идет на получение элементарного фосфора, на основе которого

создаются органические и неорганические химические соединения. Оставшиеся 15% экспортируются главным образом в другие страны, где из них опять-таки производятся удобрения.

Основная добыча фосфатных пород приходится на США, Марокко, Советский Союз, Тунис и четыре острова, находящиеся в Тихом и Индийском океанах. Мировые запасы фосфоритов оцениваются приблизительно в 50 млрд. *т*, однако пространственное размещение их весьма неравномерно: более чем 98% общих запасов сосредоточено на территории лишь восьми государств. Главными потребителями этого жизненно важного сырья являются Япония, Великобритания, ФРГ и Австралия, которые из-за слабости собственной сырьевой базы вынуждены импортировать большие количества фосфатов. В сырой, не обогащенной фосфатной породе содержание фосфорного ангидрида (P_2O_5) составляет 10—35%. Большинство добываемых в настоящее время фосфатных пород, как правило, необходимо обогащать. Для этого применяются различные методы — простая промывка, измельчение и флотация. Фосфатное сырье, поступающее в продажу, содержит P_2O_5 в интервале 31—36%.

Фосфориты морского происхождения обычно содержат 20—30% P_2O_5. Однако после обогащения процент фосфорного ангидрида в них может быть увеличен примерно до 32. В случае нахождения морских фосфоритов в прибрежных водах ряда стран мира значительно снизится стоимость доставки фосфоритов в эти страны. В настоящее время фосфатная порода по условиям добычи является весьма недорогим товаром и стоимость отгружаемой на руднике 1 короткой тонны сырой фосфатной породы составляет примерно 6 долл. Однако в результате транспортных расходов цена такой фосфатной породы для многих областей мира почти удваивается.

В составе морских донных осадков фосфориты найдены пока близ берегов Японии, Южной Африки, Аргентины, вдоль восточного побережья США и вдоль западных берегов американского континента. Однако на сегодня состав донных осадков, по данным драгирования, для прибрежных районов моря большинства стран известен крайне слабо, поэтому можно ожидать, что со временем фосфориты будут найдены во многих частях земного шара. Такие открытия и их промышленная разработка приведут к освобождению многих стран от необходимости импортировать значительные количества фосфатных пород и фосфорных удобрений.

Фосфориты морских осадков

В 1870 г. участники экспедиции «Челленджер» обнаружили фосфоритовые конкреции в нескольких участках океанского дна. Приводимое ниже описание фосфоритовых конкреций из района банки Агульяс, к югу от мыса Доброй Надежды, было помещено в «Докладах» экспедиции «Челленджер» (Murray, Renard, 1891). Его в равной мере можно рассматривать как описание фосфоритов, найденных вблизи побережья Южной Калифорнии:

«Их верхние части увенчаны выпуклыми наростами, пронизанными более или менее глубокими отверстиями. В целом они обладают прихотливой формой, иногда сферическими выступами. Контуры конкреций в одних случаях округлые, в других — угловатые. Их поверхность обыкновенно имеет стекловатый вид, нередко она покрыта тонкой грязно-бурой пленкой из окислов марганца и железа. Эта окисная пленка, покрывающая все части конкреции, как правило, маскирует ее истинную минералогическую природу и агрегатное строение... Конкреции сложены крепким твердым веществом. А их основная масса, несмотря на землистый вид, представлена уплотненным материалом, твердость которого не более 5».

Происхождение фосфоритовых конкреций

В трудах экспедиции «Челленджер» отмечалось, что фосфоритовые конкреции имеют наибольшее распространение в зоне прибрежных осадков, где вследствие столкновения холодных и теплых течений наблюдается резкий скачок температур. В таких областях в результате быстрого изменения температуры, как правило, гибнут большие массы пелагических, глубоководных организмов, что приводит к накоплению на дне океана значительных наслоений разложившегося фосфатного материала. Массовая гибель морских организмов наблюдается также и в областях смешения вод различной солености, например на стыке полярных и экваториальных течений либо близ устьев больших рек, выносящих в океан огромные объемы пресных вод (Murray, Renard, 1891).

В областях, где происходит разложение огромных масс фосфатного материала, создаются условия, благоприятные для растворения фосфатных соединений в морской воде. Отсюда растворенные фосфаты мигрируют в те участки океана, где преобладает окислительная среда, в которой они осаждаются в коллоидной форме. Затем в соответствующих условиях коллоиды коагулируют с образованием на морском дне фосфоритовых желваков. Уже сформировавшиеся конкреции представляют собой идеальную основу для дальнейшего наращивания на ней коллоидных осадков, поскольку последние обладают электрическим зарядом, под действием которого они избирательно притягиваются к твердым активным поверхностям. Так как в этом процессе существенную роль играет электро-

статическое притяжение частиц, то рост конкреций происходит по мере того, как к ним стягиваются фосфатные коллоидные частицы; в то же время электрически нейтральные кластические осадки механически выносятся из областей накопления конкреций.

Существует еще ряд теорий, объясняющих формирование фосфоритовых конкреций в океане; их обзор дан в работе Дитца с соавторами (Dietz et al., 1942). Однако большинство этих объяснений представляет собой неоправданное перенесение теорий образования фосфатных осадков формации Фосфория применительно к современным морским условиям. Вероятнее всего, однозначного объяснения формирования фосфоритовых конкреций просто не существует. В процессах их накопления принимает участие ряд факторов, по-разному проявляющихся в определенные периоды геологического времени. Например, фосфаты морской воды находятся в равновесии с твердой фазой — фосфатом кальция, присутствующей либо в виде взвеси в морской воде, либо на океанском дне, до тех пор пока в результате вулканической эрупции на дне океана не произойдет внезапного выделения газов, среди которых может быть и фтор, что приведет к фиксации фосфатов в форме нерастворимого соединения (Mansfield, 1940). Поддерживая эту гипотезу, Дитц, Эмири и Шепард (Dietz et al., 1942) показали, что морская вода обычно насыщена трикальцийфосфатом. Эти авторы отмечают также, что миоцен — время формирования подавляющего большинства фосфоритовых конкреций — был также временем интенсивной вулканической активности в районе Калифорнии. Более поздние исследования показывают, что основной механизм образования таких фосфоритовых накоплений состоит в замещении кальцита фосфатами, присутствующими в морской воде в весьма низких концентрациях (Ames, 1959).

В последних работах советских исследователей приведены данные, свидетельствующие о том, что растворимость фосфата в морской воде существенно зависит от содержания в ней углекислоты. Когда восходящие течения выносят на поверхность глубинную обогащенную фосфором воду, происходит уменьшение парциального давления углекислоты и вследствие этого выпадение из раствора фосфатных соединений (Смирнов, 1957).

Взгляды Крумбейна и Гаррелса (Krumbein, Garrels, 1952) на формирование фосфоритов океанского дна резко отличаются от большинства высказанных по этим вопросам точек зрения. Согласно их гипотезе, фосфориты моря образуются в ограниченных анаэробных бассейнах с относительно низкой величиной pH. Эти положения находят косвенное подтверждение в том, что в фосфоритах, встречающихся на дне океана близ Калифорнии, уран присутствует преимущественно в четырехвалентном состоянии, тогда как в морской воде этот элемент находится в шестивалентной форме (Altschuler et al., 1958). Как отмечает в своей работе Гаррелс (Garrels, 1960), четырехвалентный уран весьма неустойчив в среде с положительными значениями Eh. Эти выводы подтверждаются также и работой Голдберга (Goldberg, 1963a), в которой приводится описание колонки грунта, поднятого в заливе Теуантепек. Примечательно, что поднятый грунт оказался минерализован фосфоритовыми внедрениями (Goldberg, Parker, 1960). Авторы считают, что морская вода, контактировавшая с поднятой колонкой осадков, была резко обеднена кислородом и, напротив, содержала высокие концентрации фосфора. Недостаток кислорода в водах этого района моря является следствием окисления громадных количеств органического вещества осадков. Это подтверждается наблюдениями, согласно которым фосфориты встречаются в областях восходящих течений и высокой органической продуктивности, обусловливающей повышенное содержание органического вещества в осадках. Приведенная гипотеза вполне соответствует представлениям Меррея, считавшего, что для образования фосфоритов требуются большие количества разлагающегося органического вещества, обогащенного фосфором. Органический материал возникает в результате гибели значительных масс рыб и других организмов при резких изменениях температуры или солености морской воды (Murray, Renard, 1891). Однако, словно противореча этим теоретическим представлениям, недавно обнаруженные близ побережья Южной Калифорнии на дне океана фосфоритовые залежи находятся в резко окислительной среде.

Океанские фосфоритовые залежи близ Калифорнийского побережья

Подробное описание фосфоритов, поднятых с океанского дна около побережья Калифорнии, приводится в ряде публикаций (Chesterman, 1952; Dietz et al., 1942; Emery, 1960; Emery, Dietz, 1950; Emery, Shepard, 1945; Hanna, 1952). Калифорнийские фосфориты встречаются в виде конкреций самой различной формы — от уплощенных пластиновидных образований до масс, имеющих неправильные очертания. На рис. 15 показано несколько конкреций, поднятых со дна океана в районе Южно-Калифорнийского побережья.

Конкреции этого района представляют собой крепкие, плотные (удельный вес 2,62) образования умеренной твердости (около 5 по шкале Мосса). Поверхность конкреций гладкая, стекловатая, невыветрелая (то есть позволяющая считать, что их образование происходило in situ), снаружи обычно покрытая тонкой пленкой окиси марганца. Их цвет меняется от светло-бурого до черного. Конкреции в пределах одного района характеризуются общностью черт.

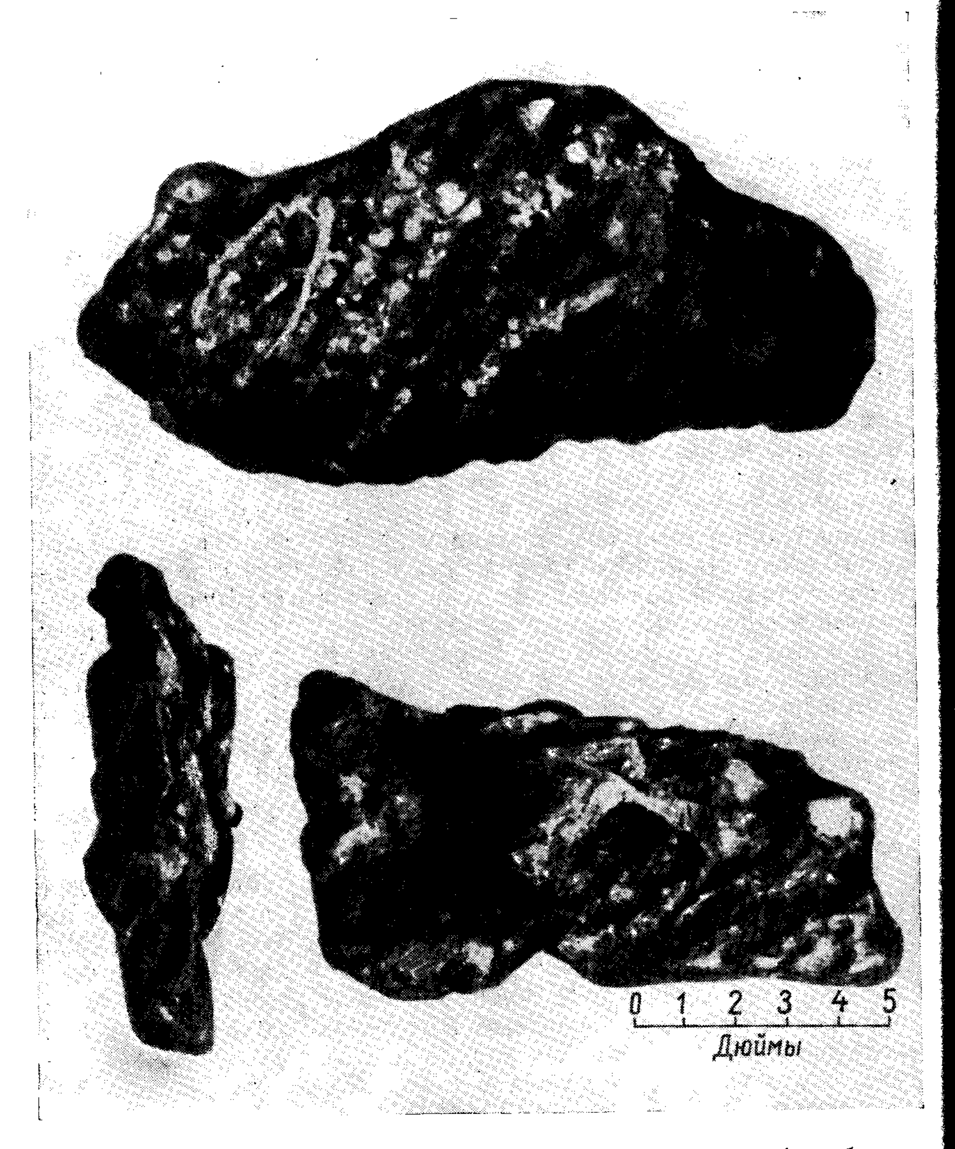


Рис. 15. Фосфоритовые конкреции, поднятые со дна океана близ банки Фортимайл (в 40 милях на запад от Сан-Диего, Калифорния). Конкреция, показанная в верхней части рисунка, весит 128 *кг* и практически не содержит терригенного материала и включений нефосфатного состава. Внизу та же конкреция, снятая спереди и сбоку; отчетливо видна неправильная форма конкреций, нередко имеющих ряд сквозных отверстий.

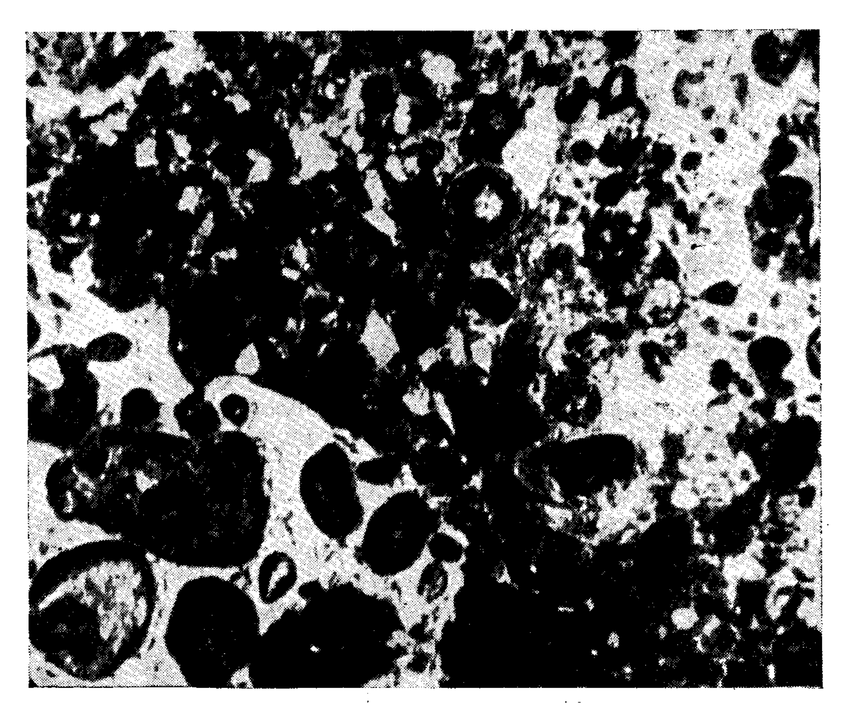


Рис. 16. Микрофотография шлифа фосфоритовой конкреции (банка Фортимайл). Отчетливо видна оолитовая структура (пятикратное увеличение).

Как правило, они одного цвета, а по размерам они либо не превышают оолиты, либо встречаются в виде крупных обломков более 1 ядра диаметром. Самая крупная фосфоритовая конкреция, поднятая драгой с океанского дна близ Калифорнийского побережья, имеет размеры 24 × 20 × 8 дюймов. Однако на фотографиях океанского дна нередко можно видеть и более крупные образования. Средний диаметр всех извлеченных в районе Калифорнии конкреций составляет около 2 дюймов. Вес четырех крупнейших из поднятых на поверхность конкреций менялся от 77 до 160 фунтов (Dietz et al., 1942).

Структура разных конкреций существенно неодинакова в различных образцах; более того, она неодинакова даже в конкрециях, взятых из одного ковша после драгирования. На некоторых станциях удавалось поднимать однородные кусковатые фосфориты, почти нацело сложенные массивным коллофаном и франколитом, без посторонних включений. Однако подавляющее большинство конкреций являются слоистыми, иногда конгломератовыми образованиями.

Эти слои не концентричны и отличаются неправильностью контуров, а их толщина меняется от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров. Помимо слоистости, почти все эти фосфориты имеют оолитоподобное строение. Однако в рассматриваемых фосфоритовых конкрециях оолиты встречаются значительно реже, чем в фосфоритах пермской формации Фосфория, где они почти нацело слагают фосфатные породы. На рис. 16 показан участок фосфоритовой конкреции оолитовой структуры из залежи банки Фортимайл.

Химический и минералогический состав

Результаты петрографического изучения шлифов, дополненные данными химического, рентгеноструктурного и дифференциального термического анализов, показывают, что каллофан, представленный изотропным карбонатным фторапатитом, является основным фосфатсодержащим минералом, присутствующим в фосфоритовых конкрециях. С каллофаном ассоциирует анизотропный минерал — франколит, также именуемый карбонатным фторапатитом. Франколит присутствует в виде образований, замещающих органические остатки и другие известковые обломки, изначально захваченные во время формирования конкреции (Dietz et al., 1942).

В табл. 6 приведены химические анализы 6 образцов фосфоритовых конкреций, поднятых с океанского дна в районе Калифорнийского бордерленда. Все конкреции, за исключением одного образца, имеют поразительно однородный состав. Высокое содержание нерастворимого остатка в образце, взятом близ банки Фортимайл, связано с наличием в нем включений силикатных пород. Такие включения часто встречаются в фосфоритах этого района. Разность между 100% и суммой представлена, по-видимому, водой, MgO и растворимой SiO_2. Как показывает табл. 7, состав фосфоритовых конкреций вполне успешно выдерживает сравнение с химическим составом промышленно разрабатываемых фосфатных пород.

Содержание нерастворимого остатка, получаемого при кипячении относительно однородных фосфоритовых конкреций, в соляной кислоте меняется от 6 до 30%, составляя для большинства опробованных образцов в среднем около 17%. Нерастворимый остаток некоторых конкреций представлен преимущественно кластическими зернами полевых шпатов, кварца, ферромагнезиальных минералов и обломками пород. Глауконит довольно часто встречается в стяжениях фосфоритов в виде округлых зерен либо выполняет раковины фораминифер.

Нерастворимые остатки многих фосфоритовых конкреций содержат аморфный кремнезем, углистый материал, кремнистые органические остатки — диатомовые, радиолярии и спикулы губок. Сле-

Таблица 6

Химический состав фосфоритовых конкреций Калифорнийского бордерленда [1] (Dietz et al., 1942)

Компоненты	Географическое местоположение					
	банка Фортимайл	каньон Санта-Моника	каньон Редондо	банки наружных частей моря	*банка* Тёрти-Майл	уступ Паттон
CaO	47,35	45,43	45,52	46,58	37,19	47,41
R_2O_3 [2]	0,43	0,30	2,03	0,70	3,93	1,40
P_2O_5	29,56	29,19	28,96	29,09	22,43	29,66
CO_2	3,91	4,01	4,30	4,54	4,63	4,87
F	3,31	3,12	3,07	3,15	2,47	3,36
Органическое вещество	0,10	1,90	2,25	0,44	0,35	1,50
Нерастворимый в HCl остаток	2,59	3,57	4,45	3,57	20,99	2,12
Сумма	87,25	87,52	90,58	88,07	91,99	90,32

[1] Состав в весовых %. Оставшиеся части представлены главным образом $MgCO_3$, H_2O и растворимой SiO_2.
[2] R означает металлы.

Таблица 7

Химический состав фосфоритов различных районов земного шара, в весовых %

Компоненты	Морское дно		Суша					
	банка Фортимайл, Калифорния [1]	банка Агульяс, Южная Африка [2]	Айдахо, США [1]	Флорида, США [1]	СССР [1]	острова Кюрасао [3]	Тунис [3]	Марокко [3]
CaO	47,4	37,3	48,0	36,4	27,9	50,0	44,3	51,6
R_2O_3	0,43	9,4	1,2	12,7	3,5	—	—	—
P_2O_5	29,6	22,7	32,3	31,2	17,9	37,9	29,9	32,1
CO_2	3,9	7,1	3,1	2,2	3,7	3,9	5,8	5,5
F	3,3	—	0,5	2,0	2,0	0,7	3,6	4,2
Органическое вещество	0,1	—	—	6,2	3,2	—	—	—
Сумма	84,73	76,5	85,1	90,7	58,2	92,5	83,6	93,4

1) Emery, 1960.
2) Murray, Renard, 1891.
3) Caro, Hill, 1958.

дует отметить, что состав нерастворимых остатков фосфоритовых конкреций в общем близок к нерастворимым остаткам рыхлых песков, ассоциирующих с этими конкрециями (Emery, Dietz, 1950).

В фосфоритовых конкрециях встречается немало фораминифер преимущественно миоценового времени, однако известны также и конкреции с включениями четвертичных фораминифер. Эмери и Дитц (1950) указывают также на возможность формирования фосфоритовых конкреций и в настоящее время.

Распространение

Трудно установить сколько-нибудь отчетливую связь между распространением фосфоритовых конкреций и особенностями рельефа океанского дна близ Калифорнийского побережья. Фосфориты встречаются на вершинах и склонах банок, крутых откосах, являющихся поверхностями сбросов, стенках подводных каньонов и на участке резкого погружения континентального шельфа. Однако следует заметить, что все это участки существенно ослабленной седиментации (Dietz et al., 1942), где с особой отчетливостью проявляются океанские донные течения. Влияние течений состоит прежде всего в том, что они препятствуют постоянному накоплению осадков (Shepard, 1941). В подобных условиях, встречающихся около прибрежных отмелей, банок, вдоль крутых склонов и некоторых подводных возвышенностей, происходит медленное накопление электрически заряженных фосфатных коллоидальных частиц, причем кластическая седиментация не препятствует этому процессу. На рис. 17 показано расположение станций в районе Южно-Калифорнийского побережья, где проводилось драгирование фосфоритов; на карте выделены участки океанского дна, в которых, как полагают, должны быть встречены высокие концентрации фосфатов.

И хотя нельзя отрицать, что теоретически фосфоритовые конкреции могут образовывать в некоторых глубинных участках океанского дна скопления или даже нагромождения, все же нет никаких прямых доказательств, подтверждающих это допущение. Напротив, все имеющиеся данные свидетельствуют, что фосфоритовые конкреции располагаются на океанском дне в виде одиночного слоя, толщина которого не превышает диаметр конкреций и который залегает на поверхности ассоциирующих с ним кластических осадков.

Образцы фосфоритовых конкреций поднимались в районе Калифорнийского побережья более чем со 125 станций. В то же время значительные количества фосфоритов, измеряемые весом в несколько тонн, были подняты драгами лишь из одной залежи. Несомненно, что фосфориты распространены и во многих других участках океана, там, где еще не производился отбор образцов донных осадков либо

где они были ошибочно определены как черные или бурые кремни или известняки. Известная область развития фосфоритовых конкреций протягивается от мыса Рейес севернее Сан-Франциско на юг от устья Калифорнийского залива, то есть на расстояние, превышающее 1300 миль. В пределах этой полосы фосфориты образуют залежи, начинающиеся в нескольких милях от берега и протягивающиеся до внутреннего края континентального склона.

Наибольшая глубина, с которой были подняты фосфориты в районе Калифорнийского побережья, составляет 8400 футов, минимальная — около 190 футов. Последняя отмечалась в 15 милях мористее Санта-Моники. Экспедиция «Челленджер» поднимала фосфоритовые конкреции с глубины 11 400 футов около подошвы континентального

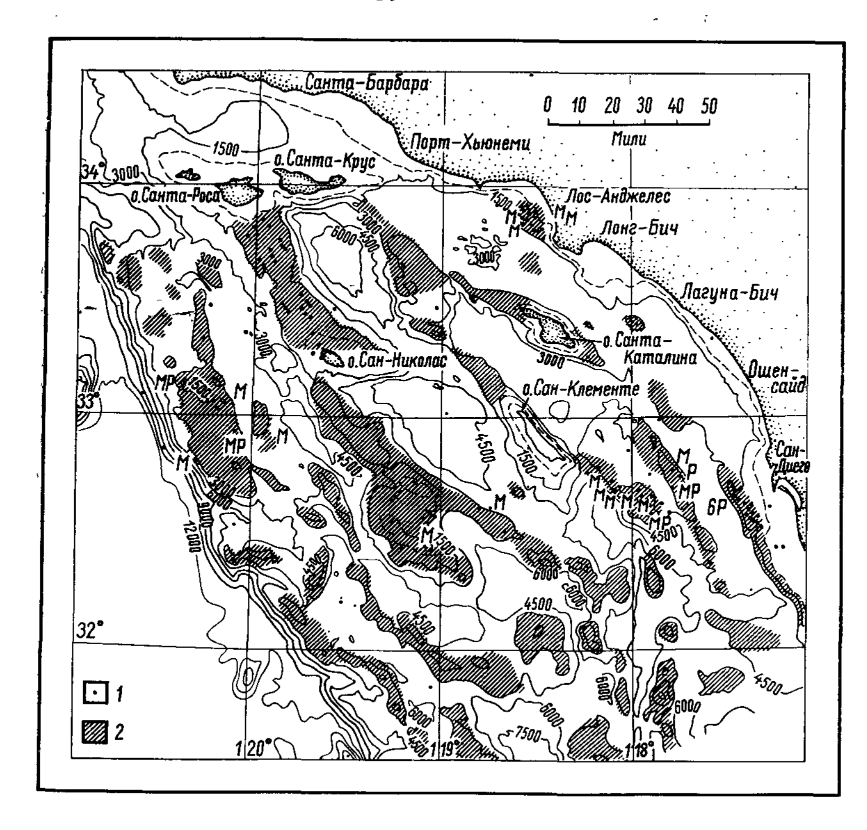


Рис. 17. Карта морского дна района Южиой Калифорнии (Emery, 1960).

1 — станции сбора фосфоритовых конкреций; *2* — возможные залежи фосфоритов; *М* — места взятия образцов, содержащих миоценовые и более поздние фораминиферы; *Р* — плиоценово-четвертичные фораминиферы. Глубина указана в футах.

склона близ мыса Доброй Надежды (Murray, Renard, 1891). Можно полагать, что фосфоритовые конкреции со столь значительных глубин могли быть снесены вниз по континентальному склону вследствие оползаний осадков или перенесены суспензионными, мутьевыми, потоками, но, очевидно, не могли образоваться на таких глубинах.

Данные драгирования и подводного фотографирования позволяют выделить определенные участки весьма значительных скоплений фосфоритов в области океана, примыкающей к побережью Южной Калифорнии. К таким участкам относятся, например, банки Фортимайл и Тёрти-Майл. На рис. 18 и 19 показаны фосфоритовые конкреции банки Фортимайл, находящейся в 40 милях строго на запад от Сан-Франциско. К сожалению, недостаток имеющихся

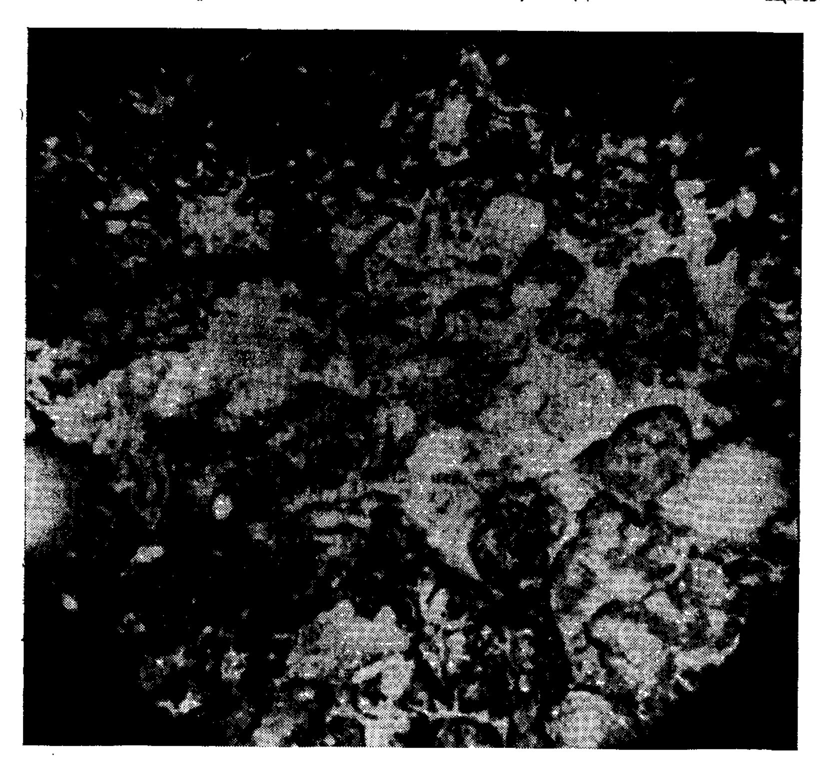


Рис. 18. Фотография дна океана; 32°40′ с. ш., 118°01′ з. д.; глубина 650 футов, северо-западное окончание банки Фортимайл (фото Лаборатории электроники ВМФ США).

На сфотографированной площади (4 × 4 фута) поверхностная концентрация фосфоритов составляет 30 фунтов на 1 кв. фут.



Рис. 19. Фотография дна океана; 32°36,7′ с. ш., 117°56,5′ з. д.; глубина 830 футов, юго-западная часть банки Фортимайл (фото Лаборатории электроники ВМФ США).

На сфотографированных 16 кв. футах площади общее количество фосфоритовых конкреций составляет 80 фунтов. По-видимому, оценка поверхностной концентрации фосфоритовых конкреций несколько занижена в связи с относительно большой глубиной. Кроме того, фосфоритовые конкреции, очевидно, в значительной мере погребены под кластическими осадками, накопление которых происходит более интенсивными темпами в пониженных участках дна и на подводных склонах банки, поскольку с глубиной скорость водных течений уменьшается.

данных не позволяет произвести точный подсчет запасов фосфоритов в этой области океана, так что сделанные оценки можно рассматривать лишь как ориентировочные. Площадь, в пределах которой оправдана промышленная эксплуатация фосфоритовых накоплений, можно приблизительно оконтурить на севере 38-й параллелью, а на юге 32°30′ с. ш., западная граница проходит по изобате 6000 футов, а восточная совпадает с береговой линией Калифорнии. Следует отметить, что ранее извлечение фосфоритов проводилось лишь строго в прибрежной зоне Калифорнии. Оконтуренная территория составляет примерно 36 тыс. кв. миль. На основании допущения о величине покрытия фосфоритами лишь 10% этой площади (с учетом благоприятного для формирования фосфоритовых конкреций рельефа океанского дна) была рассчитана табл. 8. Таблица позволяет определить количество фосфоритов, которое может быть найдено при различных их концентрациях в пределах данной площади. В работе Меро (Mero, 1960a), по данным подводных фотографий залежей фосфоритовых конкреций близ банки Фортимайл (10 станций), установлено, что величина поверхностной концентрации фосфоритов меняется от 5 до 30 фунтов (в среднем 22) на каждый квадратный фут поверхности океанского дна. В 1960 г. Эмери (Emery, 1960) подсчитал, что около 6 тыс. кв. миль дна океана, примыкающего к Южно-Калифорнийскому побережью, покрыто фосфоритовыми конкрециями и что запасы этих конкреций составляют примерно 1 млрд. *т*.

Таблица 8

Подсчеты рудных запасов фосфоритовых конкреций в пределах Калифорнийского бордерленда при различных величинах поверхностной концентрации

Поверхностные концентрации		Запасы, пригодные для разработки, млн. *т*
фунт/кв. фут	тыс. *т*/кв. милю	
1	14	50,4
2	28	101,0
5	70	252,0
10	140	504,0
20	280	1010,0
30	420	1512,0

Экономика добычи океанских калифорнийских фосфоритов

Несмотря на то что фосфоритовые гальки встречаются в нескольких районах Калифорнии, в частности в округах Лос-Анджелес и Монтеррей, пригодных для промышленной разработки фосфоритовых залежей в этом штате нет. Поэтому в Калифорнию приходится ввозить фосфатные породы, причем транспортные расходы удваивают стоимость сырых руд.

Стоимость фосфатной породы определяется главным образом содержанием в ней P_2O_5. Так, фосфатная порода из Юты, с содержанием P_2O_5, равным 31%, оценивается на месте добычи в 7,30 долл. за 1 *т*. В Калифорнии та же порода стоит уже около 15 долл. за

1 *т*. Иными словами, стоимость провоза в этом случае составляет немногим более половины исходной стоимости. В настоящее время темпы потребления P_2O_5 штатом Калифорния составляют ежегодно около 140 тыс. *т*. Около 70% этого количества, или примерно 100 тыс. *т*, идет на производство удобрений. Принимая среднее содержание P_2O_5 в морских фосфоритах равным 29%, можно рассчитать, что годовая потребность калифорнийского рынка в фосфоритах составит примерно 350 тыс. *т*.

В докладе, освещающем экономические вопросы добычи фосфоритов из района Калифорнийского бордерленда, указывалось, что стоимость добычи 1 *т* породы будет меняться в интервале 4—7 долл. в зависимости от глубины и применяемых методов эксплуатации (Mero, 1960a). Транспортные расходы по доставке фосфатного сырья в Лос-Анджелес или в Сан-Франциско составят примерно 1 долл. на каждую тонну. Эксплуатация фосфоритовых залежей на глубине около 1000 футов потребует капитальных вложений на общую сумму 3,5 млн. долл. При этом годовое возмещение этих инвестиций после вычета государственного налога США и налога штата Калифорния составит примерно 40%. Приведенные расчеты справедливы при условии, что цены на фосфатные породы будут конкурентно устанавливаться на основе содержания в них фосфора, что к тому времени сохранятся существующие источники фосфатного сырья и что годовая добыча этих пород составит около 400 тыс. *т*.

Вследствие относительно высокой стоимости сухопутных перевозок в Соединенных Штатах рынок сбыта океанских фосфоритов окажется, по-видимому, ограниченным только пунктами, доступными для водного транспорта. Потребителями прежде всего станут штаты Калифорния, Вашингтон и Орегон. Существенные заявки можно ожидать также от стран Центральной Америки и Мексики, в которых ежегодное потребление фосфатных пород достигает 250 тыс. *т*. Перспективным партнером является Япония, в настоящее время ежегодно импортирующая более 2 млн. *т* фосфатных пород, причем основная масса этого вида сырья поступает из Флориды. Серьезными рынками для продажи калифорнийских фосфоритов может быть ряд азиатских стран, в том числе Тайвань и Филиппины. В 1961 г. потребность всех стран Тихого океана в фосфатных породах составила около 2,5 млн. *т*, или, в денежном выражении, примерно 20 млн. долл.

Но далеко не все океанские фосфоритовые залежи, разведанные близ Калифорнийского побережья, являются рентабельными для разработки. Некоторые фосфориты содержат трудноотделимые от фосфатного вещества обломочные примеси; ряд залежей имеет очертания крайне ограниченных по площади полосок, а часть накоплений фосфоритов залегает в условиях столь сложного рельефа океанского дна, что разработка их не дает ощутимого эффекта. По-видимому, лишь 10% фосфоритовых залежей окажутся заслуживающими промышленной эксплуатации, но следует иметь в виду, что запасы в каждом из этих месторождений должны быть достаточно велики, чтобы их разработка привлекла к себе предпринимателей. Произведенные подсчеты, однако, показали, что даже эти 10% обеспечат эксплуатацию залежей в течение 200 лет при ежегодной добыче фосфоритов в 500 тыс. *т*.

Мировые запасы фосфоритов океанского дна

Площадь континентальных шельфов земного шара равна примерно 10 млн. кв. миль. Если по аналогии с океанскими месторождениями у берегов Калифорнии допустить, что 10% этой площади занято фосфоритовыми залежами, что в этом случае запасы фосфоритов континентальных шельфов земного шара составят примерно $3 \cdot 10^{11}$ *т*. Если же 10% этих количеств окажутся экономически рентабельными для разработки, то запасы фосфоритов на дне Мирового океана будут исчисляться в $3 \cdot 10^{10}$ *т*. При современных темпах потребления этих количеств вполне хватило бы для удовлетворения мировой потребности в фосфоритах на 1000 лет вперед.

ДРУГИЕ МИНЕРАЛЫ В СОСТАВЕ ОСАДКОВ КОНТИНЕНТАЛЬНОГО ШЕЛЬФА

Глауконит

Это один из интереснейших аутигенных минералов мелководных осадков океана. Он представляет собой гидросиликат калия, железа и алюминия; пользуется широким распространением среди терригенных океанских осадков, однако мало характерен для пелагических отложений. Содержание в глауконите K_2O в пределах 2—9% позволяет использовать этот минерал как источник калия в сельскохозяйственных удобрениях.

Глауконит встречается вдоль Калифорнийского побережья на глубинах 100—300 фатомов, около берегов Южной Африки на глубине 150 фатомов и близ восточного побережья Австралии на глубине около 400 фатомов. Глауконитсодержащие осадки были обнаружены также около побережий Португалии, западной Африки, восточных берегов Северной Америки и западных берегов Южной Америки, берегов Новой Зеландии, Филиппин, Китая, Японии и Шотландии (Murray, Renard, 1891).

В морских илах нередко встречаются отдельные глауконитовые зерна диаметром, как правило, не более 1 *мм*. Иногда они сраста-

ются в стяжения до нескольких сантиметров в поперечнике, сцементированные фосфатным веществом (Murray, Renard, 1891). В подавляющем большинстве случаев глауконитовые зерна твердые, черные или темно-зеленые и имеют округлую форму. Нередко они образуют псевдоморфозы по раковинам фораминифер.

Глауконит является характерным, а иногда главным, компонентом зеленых илов и песков. Он обнаружен также в голубых илах и в развитых близ берега глобигериновых илах. Однако в прибрежных условиях, где отмечается интенсивная седиментация кластических осадков, этот минерал встречается довольно редко. Таким образом, глауконит широко распространен в таких прибрежных областях моря, куда не впадают крупные реки и где соответственно весьма малы темпы терригенной седиментации. Меррей и Ренард (Murray, Renard, 1891) отмечали в своей работе, что, после того как экспедиция «Челленджер» покинула берега Японии, они нигде, несмотря на сотни образцов, собранных из пелагических областей Тихого океана и с подводных склонов многих островов, не встречали глауконита, пока не достигли побережья Южной Америки. Эти наблюдения еще раз подтверждают факт приуроченности глауконита к окраинным, приближенным к континенту участкам океанского дна. Меррей и Ренард (Murray, Renard, 1891), рассматривая распределение глауконита в зависимости от батиметрических отметок, указывали, что наибольшие количества глауконита приурочены к нижним границам проявления деятельности волн, приливов и течений, то есть к глубинам около 200—300 фатомов.

Нередко в глауконитовых зернах наблюдаются следы фосфата кальция. Часто с глауконитом также ассоциируют кварц, полевые шпаты, слюда, роговая обманка, магнетит, обломки гнейсов, гранитов и диабазов. По-видимому, компоненты, слагающие глауконит, освободились в ходе выветривания этих пород. Глауконит часто бывает связан с фораминиферами либо иными известковыми организмами. Нередко этот минерал выполняет либо обрастает их раковинки, замещая в отдельных случаях карбонат. Крайне редко можно встретить глауконит в коралловых илах либо в песках. В тех редких случаях, когда глауконит присутствует в коралловом иле, совместно с ним встречаются упомянутые выше минералы гранитоидных пород.

В табл. 9 приводится химический состав образцов глауконитсодержащих осадков, поднятых близ юго-восточного побережья Австралии. По содержанию калия глауконитовые осадки значительно уступают калиевым агрорудам, добываемым на континенте. Стоимость добычи 1 *т* глауконитового осадка составляет примерно не более 2 долл. Для получения концентрата с содержанием K_2O около 10% осадки следует обогащать путем отсадки, методами

сепарации в тяжелых средах и магнитного разделения. Широкая распространенность глауконита позволяет считать, что промышленная разработка накоплений этого минерала, очевидно, может производиться в большинстве тех приморских стран, где в прибрежных частях моря накопление осадков происходит весьма низкими темпами.

Крайне мало известно о глубинах залегания слоев глауконитовых осадков. Например, в пробах, взятых близ Калифорнии, содержания глауконита меняются в пределах 0—80%. А на глубинах менее 100 футов содержание глауконита редко превышает 1% от общей массы осадка. Очевидно, что максимальные концентрации этого минерала встречаются на внешнем шельфе и верхних частях континентального склона. Для области Южно-Калифорнийского побережья характерно пятнистое распределение глауконитовых накоплений как в разрезе осадков, так и на площади. Несмотря на отсутствие прямых наблюдений о современном образовании глауконита в этой области, Пратт (Pratt, 1961) считает, что постоянная ассоциация глауконита с участками внешнего шельфа и отмелей, куда приносится весьма ничтожное количество осадков, может свидетельствовать о низких темпах его формирования.

Таблица 9

Химический состав глауконита, поднятого с океанского дна в районе восточного побережья Австралии[1]
(Murray, Renard, 1891)

Компоненты	Весовые %
K_2O	4,21
Na_2O	0,25
SiO_2	50,85
Al_2O_3	8,92
Fe_2O_3	24,40
FeO	1,66
CaO	1,26
MgO	3,13
H_2O	6,84

[1]) Координаты станции: 34°13′ ю. ш., 151°38′ в. д., глубина 750 *м*.

Стоимость получения глауконита с океанского дна при мощности слоя глауконитовых осадков несколько дюймов, а латеральной его выдержанности несколько десятков миль оказывается относительно низкой. Остается лишь рассмотреть экономику промышленного обогащения добытых осадков и доведения полученного продукта до рыночных стандартов.

Конкреции сульфата бария

В 1880 г. со дна Индийского океана близ Коломбо с глубины примерно 1235 *м* были подняты конкреции, состоящие на 75% из сульфата бария (Jones, 1887). Баритовые конкреции извлекались также с глубины 304 *м* в районе островов Кап (Индонезия) и с глубины 650 *м* близ берегов Южной Калифорнии (Sverdrup et al., 1942). Вес конкреций меняется от нескольких граммов до килограмма. Обычно они характеризуются неправиль-

ной формой и концентрической полосчатостью (Revelle, Emery, 1951).

Баритовые стяжения, найденные около южной оконечности острова Сан-Клементе, содержат примерно 77% сульфата бария. Цилиндрическая форма многих калифорнийских конкреций этого типа позволяет считать, что при прохождении воды, содержащей растворенный барий, через трубчатые каналы в тонкозернистом донном осадке, осаждение бария происходило в тот момент, когда этот катион вступал во взаимодействие с сульфатным ионом морской воды. Уплощенная форма некоторых конкреций, включающих крупные зерна плагиоклазов, глауконит и раковины фораминифер, свидетельствует о том, что такие конкреции формировались в процессе диспергирования барийсодержащих растворов при их просачивании сквозь проницаемые слои морских донных осадков. Определение фораминифер указывает, что формирование этих конкреций происходило в плиоцене либо даже в современных осадках, которые содержат измененные плиоценовые формы. Относительно происхождения баритовых конкреций Эмери (Emery, 1960) полагает, что барийсодержащие растворы выделялись по плоскостям разломов из магмы, залегающей на неопределенной глубине. Образование баритовых конкреций происходило на контакте разломных швов с сульфатсодержащими поровыми водами покрывающих их осадков.

Несмотря на то что до сих пор еще не предпринималось никаких попыток оценить распространение баритовых накоплений и содержание в них сульфата бария, тем не менее имеющиеся в распоряжении данные не дают оснований ожидать крупных баритовых залежей на океанском дне. Однако, если такие месторождения все же существуют, их промышленная разработка была бы экономически рентабельной.

Органические осадки

В прибрежных областях океана нередко встречаются депрессии, в которых накапливаются осадки, обогащенные органическим веществом. Процессы эрозии отделили эти осадки от прилегающей суши. Восстановительная среда, господствующая в таких впадинах в связи с ограниченной газовой циркуляцией, способствует сохранению органических компонентов донных осадков. Как отмечает Эмери (Emery, 1960), осадки подобного типа можно использовать в качестве удобрений. Например, осадки бассейна Санта-Барбара, в Тихом океане близ побережья Южной Калифорнии, содержат в среднем около 4% органического вещества, помимо незначительных количеств питательных неорганических компонентов. Эмери подсчитал, что лишь в одном бассейне Санта-Барбара заключено

по крайней мере $3\cdot10^{12}$ *т* осадков. Ряд аналогичных бассейнов, в которых происходит аккумуляция органических веществ, известен также в южной части Калифорнийского бордерленда. Подобные впадины встречаются и в других океанах, например фиорды Норвегии и депрессии дна в Черном море.

Нередко в восстановительной атмосфере впадин формируются сульфиды металлов, в особенности пирит. В случае высачивания на их дне минеральных источников, несущих медь, никель, кобальт и другие металлы, в осадках будут выделяться сульфиды этих металлов. Тот факт, что до настоящего времени еще не найдено сколько-нибудь значительных залежей таких сульфидов, можно объяснить лишь слабой изученностью осадков.

Песок и гравий

Песок и гравий занимают ведущее место с точки зрения количеств добываемого сырья. Лишь одни Соединенные Штаты ежегодно извлекают более 0,5 млрд. *т* этих материалов. Примерно 90% добытого песка и гравия используется в строительной промышленности для производства бетонной арматуры либо в качестве наполнителей; остальные 10% применяются в стекольном производстве как абразивные пески, балласт и т. д. Основная часть добытого сырья продается по цене приблизительно 1 долл. за 1 *т*. Столь низкая стоимость продукции ограничивает рынок сбыта непосредственно районами залежей, в результате чего практически отпадает необходимость в международных перевозках. Потребность некоторой области в песке и гравии находится в прямой связи с численностью населения этой территории. Разработка таких материалов превращается для многих городов в серьезную проблему, так как сооружение песчаных и гравийных карьеров в прилегающих к городу районах весьма нежелательно по ряду причин.

Поскольку основная масса населения земного шара сосредоточена преимущественно на территориях, примыкающих к морским побережьям, то не исключено, что в будущем основным источником песка и гравия могут стать донные осадки океана. В настоящее время уже ведется широкая добыча этих материалов на многих пляжевых побережьях мира. В ряде мест донные осадки этого состава используются как материал для насыпей. Например, дорожные насыпи в прибрежных частях района Сан-Франциско сложены из материалов, добытых в Сан-Францисском заливе. Заметим, что в бухте Лонг-Бич происходит непрерывная аккумуляция осадков, вызванная перемещением материала со дна залива Сан-Педро. Кроме того, во многих случаях волны выполняют работу по механической сортировке осадков, иными словами, осуществляют естественным путем

тот относительно дорогостоящий процесс, который в противном случае следовало бы проводить на берегу.

В будущем морское дно будет служить основным источником песка и гравия для строительной промышленности прибрежных областей. Этому способствуют как сравнительно низкие издержки на транспорт, так и прогрессирующее истощение залежей материалов на континентах близ центров потребления.

Россыпные месторождения затопленных речных долин

Установлено, что некоторые реки, впадающие в море, имеют свое подводное продолжение в виде так называемых затопленных долин, продолжающихся иногда на 300 миль в море. Механизм их образования представляется следующим образом. Уровень океана в недалеком геологическом прошлом, по всей вероятности, был на несколько сот футов ниже современного (Kuenen, 1950; Shepard, 1963). В тот период значительные территории современного морского дна были покрыты речными отложениями, среди которых находились и россыпи многих минералов. По мере того как таял ледниковый покров, уровень моря поднимался, прибрежная суша затоплялась и речные долины почти полностью заполнялись более поздними морскими осадками. Есть все основания полагать, что среди речных отложений, находящихся на современном морском дне, могут быть найдены россыпные месторождения ценных минералов. Такой вывод подтверждается аналогией с современными реками, впадающими в море и содержащими в осадках своего ложа россыпи многих полезных ископаемых, большинство которых ныне разрабатывается на морских побережьях. Так, платиновые россыпи известны в отложениях Салмон-Ривер, на западе Центральной Аляски, впадающей в залив Кускоквим; золотоносные — в реке Энвил-Крик, близ Нома на Аляске; алмазные — в осадках Оранжевой в Южной Африке; оловянные — в некоторых реках Юго-Восточной Азии. Отложения многих рек с такими россыпями, по-видимому, продолжаются на значительные расстояния в море. Подобные залежи разрабатываются сейчас близ побережья Таиланда и Индонезии.

Накопления оловоносных минералов в Таиланде, обнаруженные в аллювиальных толщах на глубине 90—130 футов, прослеживаются в море по меньшей мере на 5 миль от линии берега. Их эксплуатация производится при помощи самоходной грейферной драги. Маркшейдерский контроль осуществляется посредством триангуляционной системы с базисом на суше. Для разработки этих месторождений с 1957 г. используется переоборудованный нефтеналивной танкер водоизмещением 5 тыс. *т*, снабженный двумя ковшами

грейферного типа. Применение в будущем многоковшовой самоходной драги позволит существенно повысить эффективность эксплуатационных работ (Romanowitz, 1962). Добытая руда перерабатывается на месте в концентрат путем отмывки и ручного обогащения; пустая порода выбрасывается в море. Концентрат упаковывают и перегружают на транспортное судно, которое доставляет руду в Малайю для очистки на плавильном заводе.

Государственное горнодобывающее управление Индонезии эксплуатирует 9 многоковшовых драг, работающих в море на глубинах 60—100 футов. Восемь из них обладают емкостью по 14 куб. футов каждая, одна — 9 куб. футов. Драгирование ведется в открытом море близ островов Биллитон, Синкеп, Банка и северного побережья Суматры. Хвосты сбрасываются с кормовой части драги, а перегрузка и добыча руды производятся попеременно. Несмотря на то что у этих драг высота надводного борта составляет всего лишь около 3 футов, они работают в штормовых условиях, закрепив на якорь головной канат драги. В период муссонов объем работ сокращается (Cruickshank, 1962).

Морское дно вокруг острова Биллитон исследовалось методом низкочастотного эхолотирования (рис. 4). Оказалось, что оно сложено эродированными гранитными породами с отчетливо выраженными возвышенностями и долинами. Оловосодержащие минералы концентрируются в осадках подводных долин. Таким образом, четкое оконтуривание подводных долин на планах разработки позволит извлекать подавляющую часть осадков, слагающих залежь. Мощность таких осадков в подводных долинах достигает 65 футов, тогда как около подводных хребтов она меняется в пределах 5—15 футов. Данные эхолотирования периодически проверялись бурением, при этом обычно отмечалась хорошая корреляция между границами распространения осадков, установленными по данным эхолотной разведки и по извлеченным колонкам грунта. Применявшийся в этом районе метод эхолотной разведки позволил получить отражения звуковых волн, проходящих через толщи осадков мощностью 150 футов и покрывающей их воды слоем 60 футов.

Разработка алмазоносных залежей производится по всей реке Оранжевой в Южной Африке. В последние годы начато драгирование мелководных частей Атлантического океана, близ устья реки Оранжевой. Можно с уверенностью допустить, что ложе реки Оранжевой продолжается и далее на некоторое расстояние в океан и что там будут встречены россыпные залежи алмазов. Помимо этого, вынесенные в океан алмазы могут быть рассеяны вдоль Африканского побережья под действием прибойных волн. В таком случае мы можем встретить алмазы, рассеянные вдоль пересечений уровней плейстоценового моря современной береговой линией.

Уже много лет ведется разработка платиновых россыпей на реке Салмон-Ривер, на Аляске. Ныне добыча производится около океанского побережья, причем разрабатываются россыпные залежи, располагающиеся близ или ниже уровня моря (Mertie, 1939, 1940). По всем имеющимся данным можно считать, что долина этой реки продолжается в залив Кускоквим и что в ней следует ожидать россыпные платиновые залежи, качество которых не уступает береговым россыпям. Участок шельфа в районе устья этой реки, характеризующийся мелководностью и пологим погружением, косвенно свидетельствует о том, что затопленная речная долина Салмон-Ривер, по-видимому, продолжается в море на несколько сотен миль.

Методы разведки затопленных речных долин

Разведка россыпных месторождений речных долин, находящихся в открытом море, начинается с изучения геологического строения побережья и экстраполяции этих данных на прибрежные области моря. Прежде всего следует выявить положение осевой линии затопленной речной долины на дне моря. Когда положение оси известно, вдоль нее необходимо пробурить ряд скважин, отобрать образцы керна и определить мощность осадков. Если установление контуров речной долины представляет некоторые трудности, обусловленные либо выравниванием подводных хребтов, либо глубоким захоронением подводных хребтов и долин под толщей осадков, то в этом случае целесообразно применить методы эхолотной разведки, позволяющей выявить расположение подводных долин. Для получения звуковых импульсов применяют газовые взрыватели, искровые детонаторы и различные другие электрические устройства. Звуковые волны проникают в толщу осадков на глубину до 2000 футов. Особыми устройствами производится запись отраженных волн, интерпретация которой позволяет представить рельеф морского дна и его глубинное строение. Рис. 20 иллюстрирует методы поисков долин и других ловушек минеральных компонентов, захороненных в морских осадках. Изучение записанных кривых дает возможность отличать рыхлые осадки от подстилающих пород, а иногда даже и выделять различные типы осадков. Проведение систематического профилирования прибрежных участков моря позволяет получить достаточное количество данных для построения контурных карт зоны контакта коренных пород и перекрывающих их осадков. Поскольку существенным компонентом россыпных залежей является магнетит, то сочетание методов магнитометрии и эхолотной разведки нередко позволяет точно локализовать минеральные накопления в пределах этих долин.

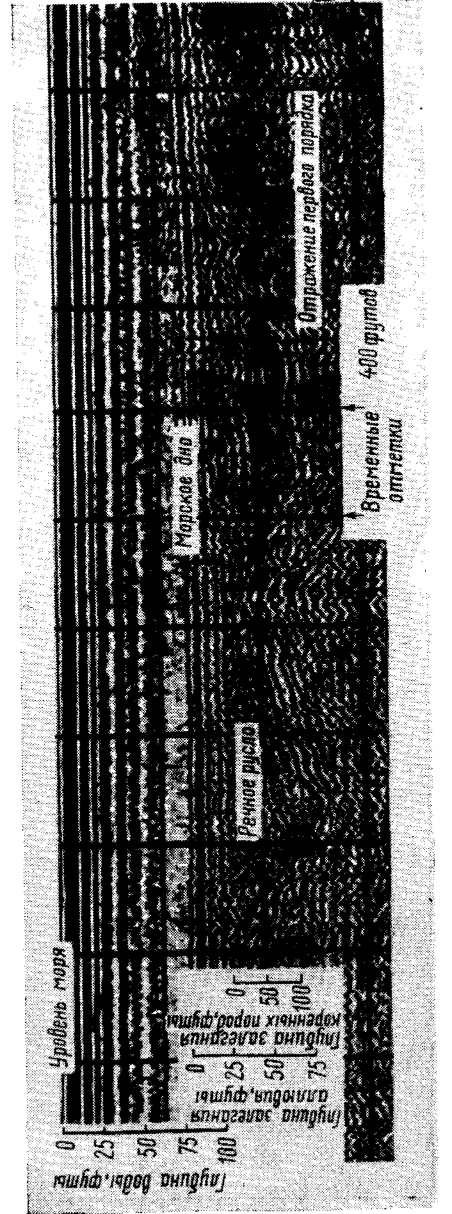
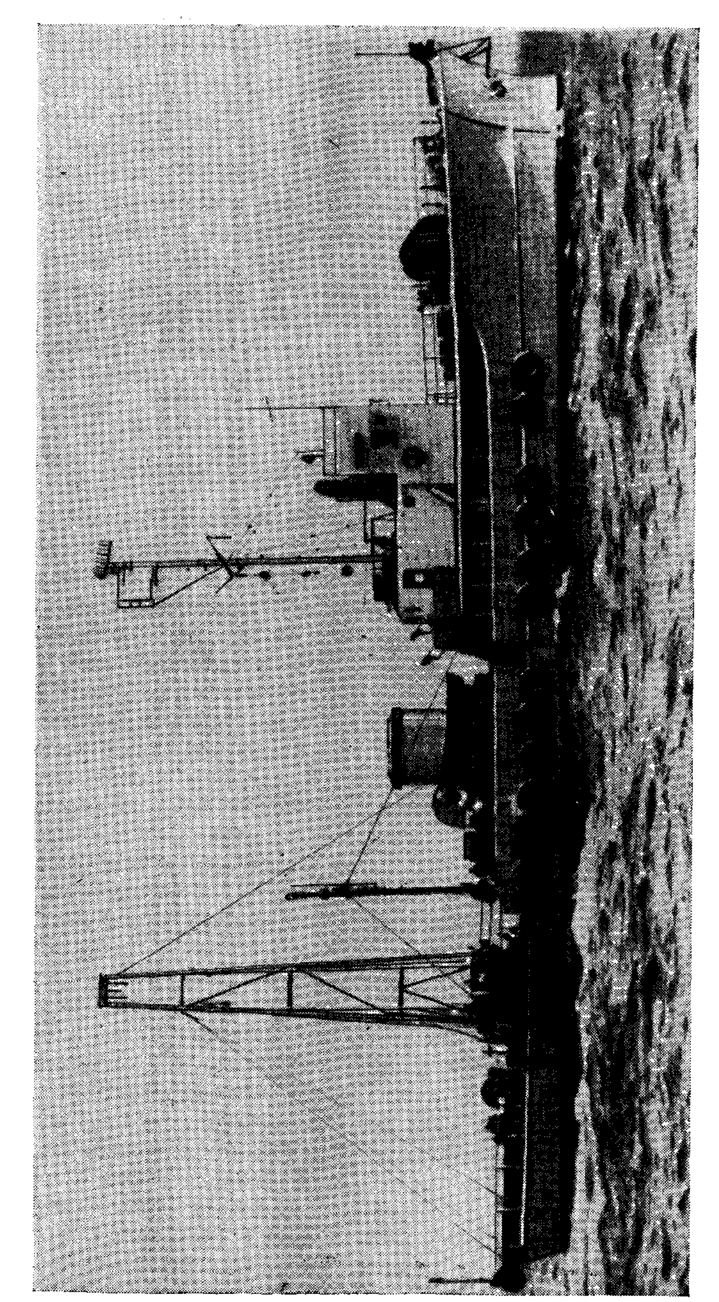


Рис. 20. Эхолограмма, записанная близ побережья Таиланда (Beckmann et al., 1962, взято из «Engineering and Mining Journal».

Отчетливо видна речная долина, погребенная под осадками морского дна; в таких долинах обычно накапливаются оловянные россыпи. Сейсмические профили позволяют чрезвычайно просто и недорого обнаружить и охарактеризовать погребенные русла.



Р и с. 21. Судно «Ла Сиеника», оборудованное установкой для бурения морского дна, принадлежит компании «Глобал марин эксплорейшн». Суда такого типа могут быть широко использованы для бурения скважин при разведке морских пляжевых залежей.

Отбор образцов в той области, где предполагается россыпная залежь, может проводиться различными способами: ковшовым черпателем, если мощность осадков не слишком велика (не более 10 футов), колонкой для отбора грунта, если осадки рыхлые, либо при помощи бурения, если осадки консолидированы. Например, в Юго-Восточной Азии при таких работах обычно используются суда с установками для ударного бурения. Однако применение буровых методов ограничено глубиной вод до 50 футов. Следует подчеркнуть необходимость тщательного наблюдения за процессом бурения, чтобы избежать загрязнения образцов боковыми осадками, когда долото находится ниже колонны обсадных труб.

Роторное бурение не получило пока широкого применения в разведке прибрежно-морских минеральных залежей. Однако эти методы почти повсеместно используются при бурении разведочных и эксплуатационных нефтяных скважин в прибрежных участках моря. Для этого созданы особые методы бурения с плавучих буровых установок (см. рис. 21), позволяющие проводить работы на любой глубине моря и проходить толщу осадков около 20 000 футов.

ГЛАВА 5

СЛОИ, ПОДСТИЛАЮЩИЕ РЫХЛЫЕ ОСАДКИ МОРСКОГО ДНА

На континентах земная кора состоит из наружного слоя, представленного различными осадочными, изверженными и метаморфическими породами, ниже которого располагается гранитный слой с породами, имеющими плотность 2,8 *г/см*³ (Worzel, Shurbet, 1955). Под гранитным слоем, как полагают некоторые исследователи (Poldervaart, 1955), находится базальтовый слой мощностью несколько километров. Суммарная толщина земной коры под континентами колеблется в пределах 10—50 *км*, составляя в среднем около 33 *км*. Породы коры подстилаются мантией, вещество которой имеет плотность около 3,3 *г/см*³; это вещество и слагает основную часть объема Земли. Поверхность раздела между земной корой и мантией известна как граница сейсмического раздела Мохоровичича. Она названа в честь югославского сейсмолога, установившего значительные различия в скоростях прохождения сейсмических волн через породы мантии и коры. Обычно эту границу именуют поверхностью Мохо.

На континентальных шельфах отмечается та же последовательность слоев. Однако по мере приближения к внешнему краю шельфа наблюдается общее преобладание осадочных пород при сокращении мощностей верхних частей разреза. В пелагических областях океана разрез земной коры существенно меняется.

На поверхности пелагических областей океана лежит водный слой, толщина которого в среднем около 4,5 *км*. Образования поверхностного слоя представлены рыхлыми, относительно неконсолидированными осадками, средняя мощность которых составляет примерно 0,6 *км* (Poldervaart, 1955). Рыхлые осадки подстилаются базальтовым слоем, имеющим среднюю мощность около 7 *км*.

Некоторые сведения о химическом и минералогическом составе этих пород могут быть получены на основе обобщения сейсмической информации. Суждения о плотности и, следовательно, о составе пород базальтового слоя основаны на результатах интепретации данных об углах отражения звуковых волн и скоростях их распространения в слое этих пород. В качестве источника волн обычно используются взрывы. Сейсмические исследования проводились на многих участках океанского дна. В некоторых из них сейсмографами было зарегистрировано несколько перемежающихся слоев,

которые интерпретируются как консолидированные пелагические осадки и базальт. Длительное время исследователи приходили к заключению, что в разрезе пород морского дна под рыхлыми осадками залегает базальтовый слой. Однако без непосредственного изучения самих образцов этих пород нельзя сколько-нибудь уверенно судить о химическом и минеральном их составе.

В конце 1958 г. Национальная Академия наук США предложила проект, касающийся оценки возможностей извлечения образцов пород глубоких слоев земли под дном океана, включая вещество мантии. Весной 1961 г. производилось предварительное бурение морского дна в 70 *км* на восток от острова Гваделупа на глубине около 3,5 *км*. Было пробурено около 10 скважин длиной примерно 180 *м*. Керны, полученные из нескольких скважин, оказались представленными известковыми илами (Bascom, 1962). В забое некоторых скважин были встречены базальты.

Известно, что на континентах базальтоидные породы не связаны сколь-либо отчетливо с рудными залежами. Поэтому нет оснований ожидать, что месторождения промышленных масштабов могут быть найдены на дне океана в ассоциации с базальтами. Если все же залежи ценных минералов будут обнаружены в этих породах, то отбор образцов и оконтуривание их окажутся делом сложным и дорогостоящим, а разработка, при современном уровне техники, нерентабельной. Возможно, что в будущем эксплуатацию рудных залежей в породах, подстилающих донные океанские осадки,

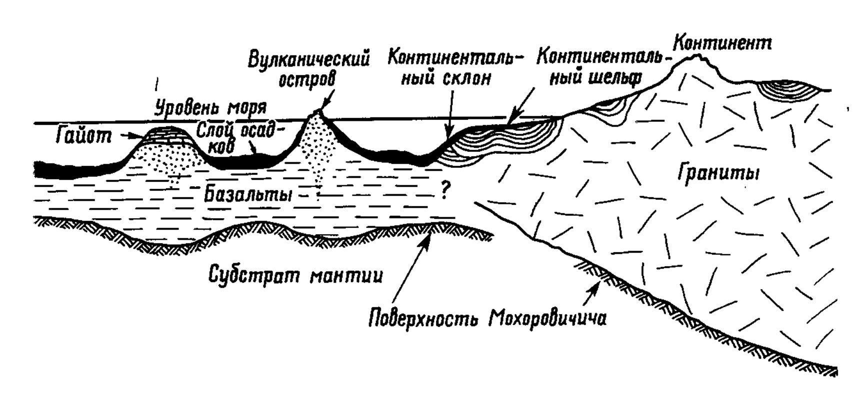


Рис. 22. Схематический разрез земной коры у края континента. Под действием давления вышележащих пород под континентами происходит опускание вещества мантии, однако под океанами, где такие породы отсутствуют, поверхность Мохоровичича располагается сравнительно на небольших глубинах. Резкое возрастание скоростей распространения продольных волн близ поверхности Мохоровичича указывает на увеличение плотности субстрата, залегающего ниже этой поверхности.

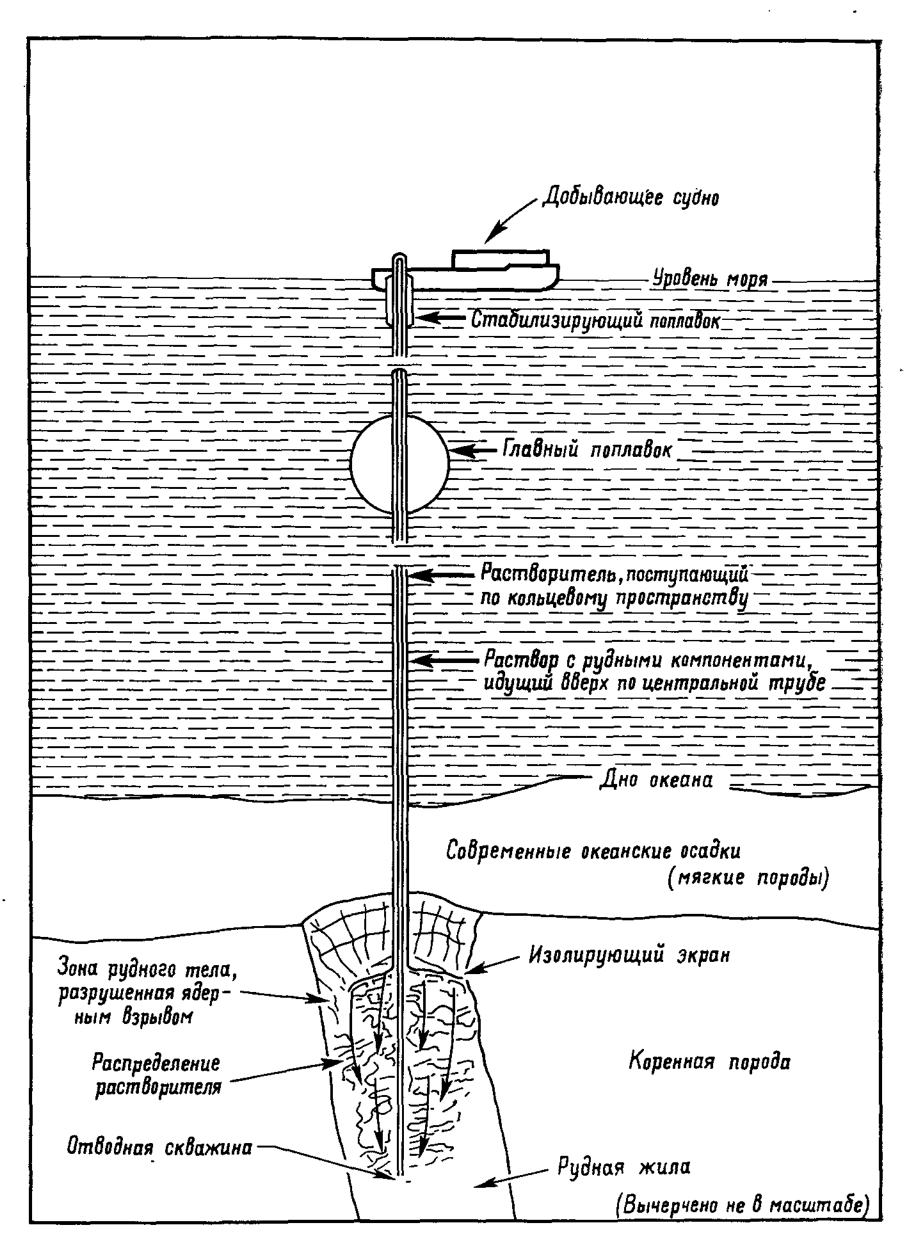


Рис. 23. Схема разработки минеральных залежей, залегающих под морским дном. Предлагаемый метод добычи близок к процессу Фраша, используемому для извлечения серы. Отличие состоит в том, что рудную залежь дна океана следует предварительно разрушить при помощи взрыва, возможно даже ядерного, затем особым способом растворить минеральные компоненты и полученный раствор перекачать на поверхность.

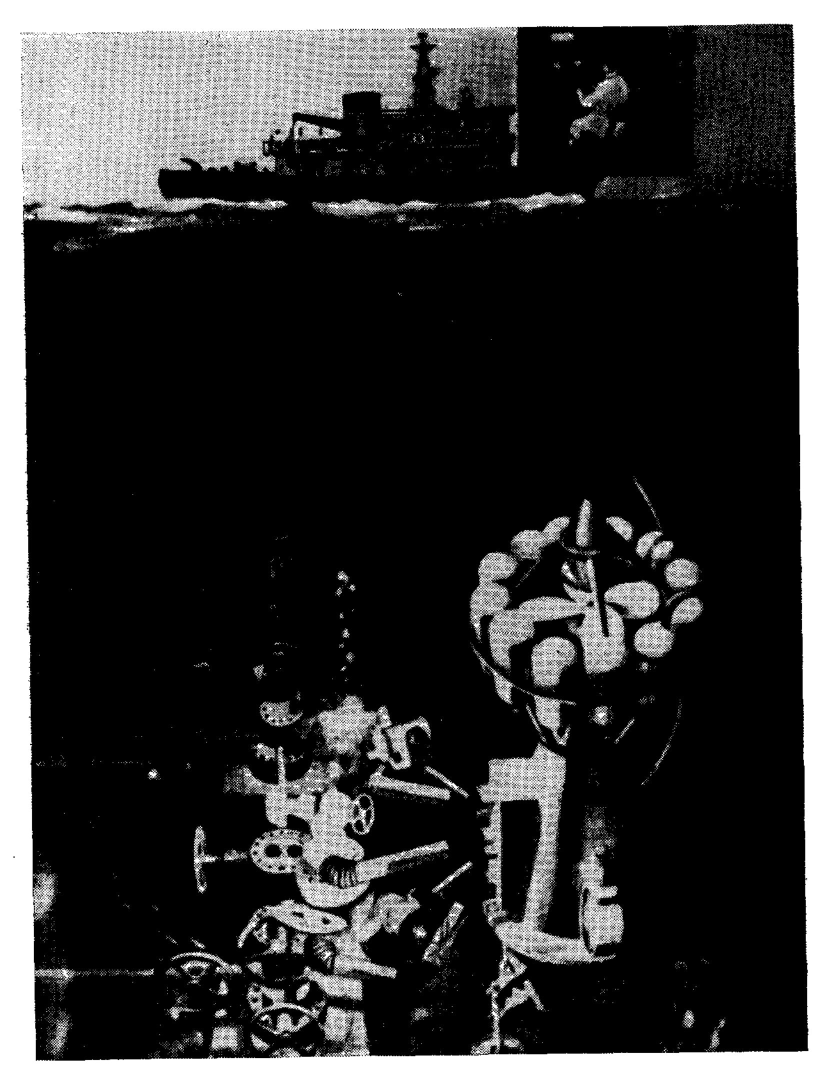


Рис. 24. Управляемые на расстоянии роботы специально созданы для ведения различных подводных работ, в частности монтажа устьевых узлов нефтяных скважин на морском дне. Управление роботом производится с контрольного пульта, находящегося на судне. Сидящий за пультом оператор наблюдает и контролирует при помощи подводного телевидения все выполняемые роботом манипуляции.

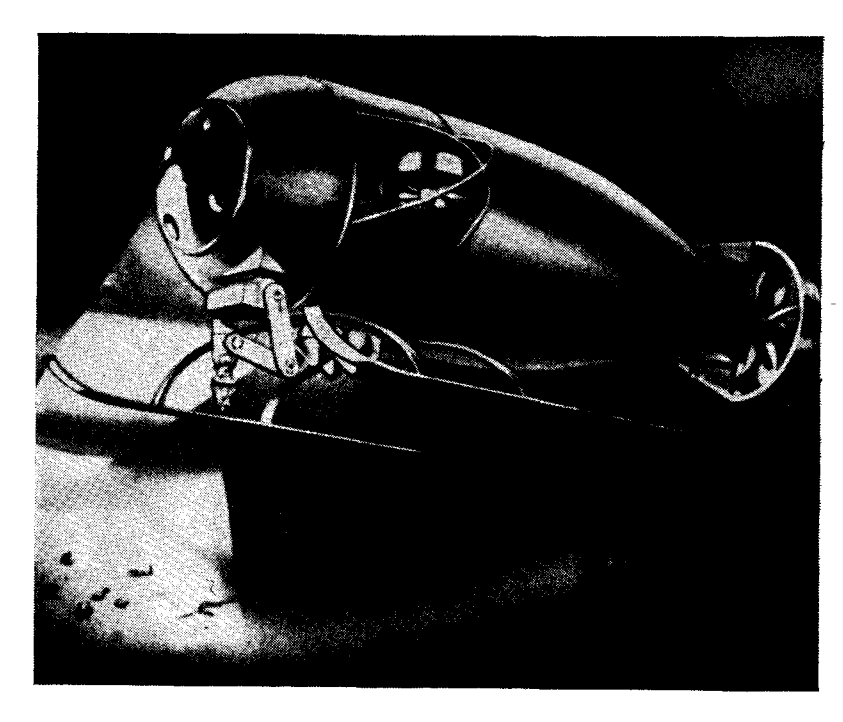


Рис. 25. Батискафы являются свободно плавающими устройствами, сконструированными с таким расчетом, что человек может погрузиться в них на глубину более 30 тыс. футов. Изображенный на этом рисунке батискаф выдерживает большое давление и обладает, по замыслу его создателя, сферической камерой для двух человек и подводным манипулятором, способным углубляться в донные осадки и отбирать различные объекты с морского дна. Питание батискафа осуществляется от мощных батарей, помещающихся вне корпуса.

можно будет проводить при помощи некоторой модификации процесса Фраша, используемого в настоящее время для извлечения серы. Однако вместо простого видоизменения указанного процесса в этом случае более эффективным, очевидно, должен быть процесс химического растворения руды.

В прошлом попытки выщелачивания рудной залежи in situ были связаны со значительными трудностями. Для осуществления этого процесса залежь должна быть проницаемой, чтобы растворитель, фильтруясь через нее и эффективно контактируя с рудой, растворял при этом рудные минералы. Но обычно проницаемостью обладают не только рудная залежь, но и вмещающие ее пустые породы. Поэтому до тех пор, пока не найден эффективный способ

контроля над распределением выщелачивающего раствора, большая его часть будет расходоваться напрасно. Не исключено, однако, что применение ядерных взрывов позволит измельчать породы, содержащие полезные компоненты, непосредственно в пределах океанского дна (Flangas, Shaffer, 1960). Нераздробленные породы, окружающие зону взрыва, окажутся непроницаемыми для выщелачивающего раствора и, таким образом, сыграют роль стенок резервуара, препятствующих утечке раствора. Предлагаемый метод иллюстрируется рис. 23. Однако применение методов выщелачивания для разработки многих месторождений ограничено даже на континентах. Разработка рудных залежей под дном океана окажется реально осуществимой лишь после того, как будут созданы установки для глубоководного бурения, ядерные устройства, позволяющие эффективно дробить породы определенной зоны морского дна, системы введения и отвода растворителей, эффективные и недорогие растворители и т. д. Но весьма вероятно также и то, что создание синтетических материалов из широко распространенных и доступных элементов позволит сократить потребление многих промышленно ценных минералов, встречающихся в залежах на океанском дне. Не исключено, по-видимому, и применение в будущем для разработки глубоководных месторождений роботов, управляемых на расстоянии, или подводных судов типа батискафов с человеком (рис. 24 и 25). Так, компанией «Шелл ойл» создано особое подводное устройство, предназначенное для монтажа на дне моря устьевых узлов буровых скважин, а также различных приспособлений, используемых при добыче нефти.

ЗАЛЕЖИ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ, ЗАЛЕГАЮЩИХ ПОД ПОВЕРХНОСТНЫМИ ОСАДКАМИ КОНТИНЕНТАЛЬНОГО ШЕЛЬФА

Водная толща океана и современные осадки надежно защищают континентальные шельфы от эрозии. Однако если отвлечься от этих не очень значительных особенностей, то в целом можно считать, что континентальные шельфы мира имеют немало общих черт геологического строения и геоморфологии со смежными областями материков, частью которых они в действительности являются. В 1953 г. Международная комиссия по номенклатуре форм рельефа океанского дна определила континентальный шельф как «зону, простирающуюся вокруг континента от линии самой низкой воды до глубин, на которых крутизна подводного склона резко увеличивается». В целом данное определение является адекватным. Однако существуют такие участки, где наблюдается по крайней мере два перегиба склона, прежде чем произойдет резкое изменение крутизны перед областью больших глубин. Подобные нарушения

в рельефе склона известны близ восточного побережья юга США. Таким образом, помимо отмеченного в приведенном выше определении континентального шельфа увеличения крутизны внешней части шельфа, обычно упоминают и о границах глубин, на которых произошел перегиб склона. На одной из конференций ЮНЕСКО после длительного обсуждения была принята максимальная глубина шельфа, равная 600 *м*, или 300 фатомов (Shepard, 1959).

Почти непрерывно происходит изменение соотношений высотных отметок уровня океана и континентов. По сравнению с современным уровнем в недавнем геологическом прошлом уровень океана то понижался, то повышался. Огромные количества воды были связаны в материковые ледники в эпоху оледенения. В результате уровень моря в общем понизился примерно на 150—500 футов (Shepard, 1963). В те периоды континентальные шельфы были в значительной мере обнажены для протекающих на материках процессов рудообразования. И так как породы, залегающие под поверхностными осадками континентальных шельфов, имеют немало общего с соответствующими образованиями смежных материков, то есть все основания считать, что в этих породах заключены те же полезные ископаемые, что и в примыкающих к ним материковых массах.

На континентах залежи руд различных металлов встречаются обычно близ контактов изверженных пород, в зонах трещиноватости и в пределах интрузий. Можно ожидать, что рудные месторождения будут найдены и в аналогичных по строению участках континентального шельфа. Но поскольку в последних развиты главным образом осадочные породы, то, по-видимому, количество рудных залежей среди них окажется значительно меньшим. Выявление рудных месторождений в зоне континентального шельфа связано с известными трудностями, если для этого применяются геофизические, геологические и геохимические методы, обычно используемые на суше. В морских условиях стоимость оценочно-поискового бурения в несколько раз превышает стоимость разведочных работ на континенте. Такое же положение и с затратами на горнорудные работы, если в условиях моря применяются традиционные методы добычи металлических полезных ископаемых.

Легко растворимые минералы, например сода, добываются на суше путем выщелачивания их из вмещающих пород. При использовании этого метода в прибрежно-морской обстановке стоимость добычи увеличивается примерно вдвое. Высокие затраты в начальный период разработки морского месторождения будут существовать до тех пор, пока не будет создана соответствующая технология эксплуатации. Подводные методы добычи испытываются, в частности, в процессе эксплуатации серной шахты Гранд-Айл в Мексиканском заливе. Это месторождение было обнаружено при поисках нефтеносных структур в кейпроке соляного купола.

Соляные купола представляют собой цилиндрические тела относительно небольшого сечения в поперечнике по сравнению с их вертикальными размерами. Они формируются в результате направленного вверх выдавливания глубоко погруженного пласта соли. Под действием значительных давлений вышележащих слоев соль подвергается пластическим деформациям и перемещается вверх по ослабленным зонам, в частности по разрывным нарушениям верхних пластов.

При подъеме соляной массив прорывает надсолевые слои, растягивая их по периферии купола; в результате образуются так называемые нефтяные ловушки. Кроме того, в процессе формирования соляного купола слои, располагающиеся над соляным штоком, приподнимаются и изгибаются, создавая на вершине соляного массива куполовидные структуры, в которых может также накапливаться нефть (рис. 26). Так как плотность соли значительно ниже плотности вмещающих пород, то выявление соляных куполов нередко осуществляется по материалам гравиметрической съемки. Весьма удовлетворительные результаты при поисках погребенных структур дает также применение сейсморазведки. На рис. 27 показаны места нахождения ряда куполов в области побережья Мексиканского залива. Один из таких куполов, обнаруженный «Хамбл ойл ком-

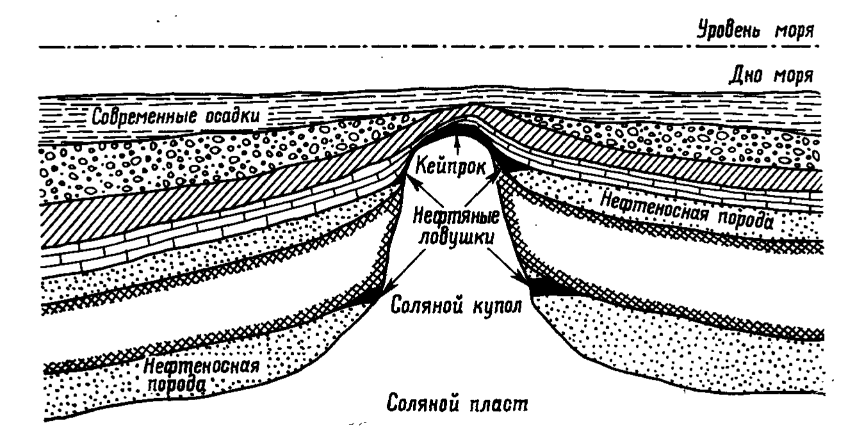


Рис. 26. Схематический разрез соляного купола. Нефтяные ловушки образуются по периферии соляного штока вследствие взламывания и волочения вверх осадочных пород при движении соляной массы. К куполовидным поднятиям надсолевой толщи также часто бывают приурочены коллекторы нефти. В кейпроке одного из таких соляных куполов и располагается серная залежь Гранд-Айл.

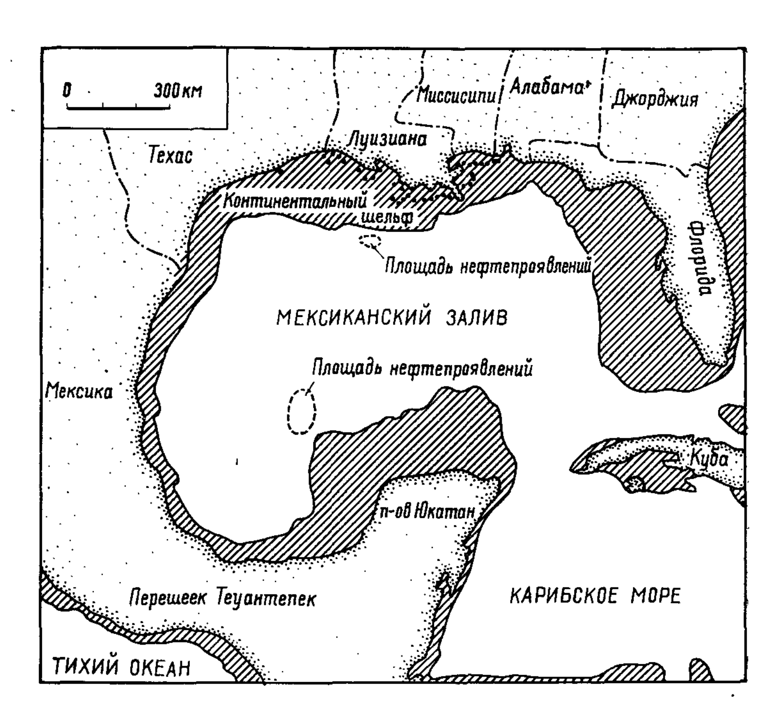


Рис. 27. Карта Мексиканского залива с соляными куполами (показаны жирными точками) и участками нефтепроявлений на дне залива. Полагают, что под дном Мексиканского залива залегает продуцирующий соляные купола пласт соли огромной протяженности от прибрежных районов Техаса и Луизианы до перешейка Теуантепек. Таким образом, вся эта территория является перспективной для поисков нефти (Pepper, 1958).

пани», залегает под толщей осадков Голф, мощностью 2000 футов, примерно в 7 милях мористее Гранд-Айла (Луизиана), причем глубина в этой части Мексиканского залива составляет около 15 футов. При бурении на нефть в известняках, покрывающих соляной купол, обнаружены значительные залежи серы. Мощность содержащих серу пород варьирует в пределах 220—425 футов, а площадь их развития достигает нескольких сотен акров. По запасам серы это месторождение является третьим в США.

При эксплуатации месторождения Гранд-Айл компания «Фрипорт салфер» применяет несколько модифицированный метод Фраша. В предложенном компанией варианте пресная вода заменена нагретой до 350° F морской водой, которую под давлением закачивают по внешней трубе в серную залежь, где она вызывает плавление серы. Расплавленная сера выдавливается на поверхность

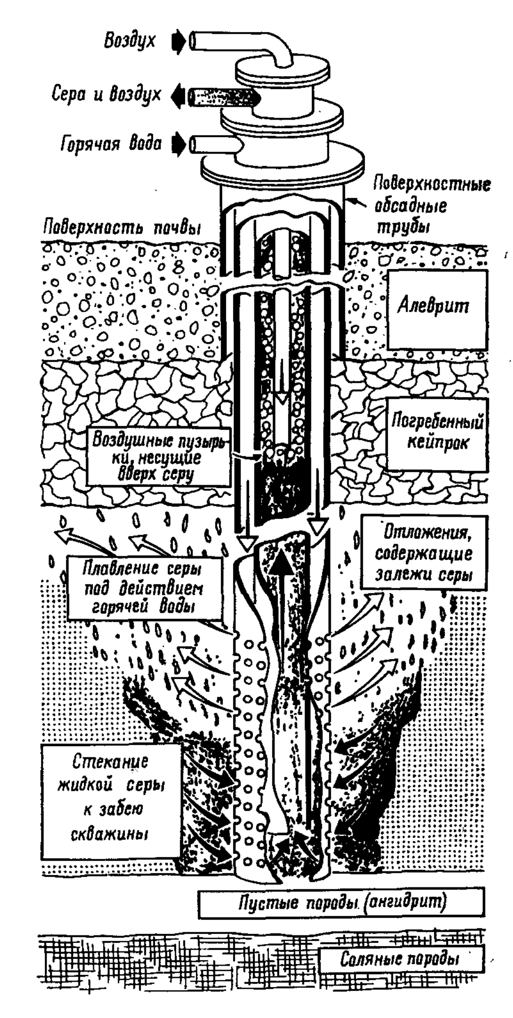
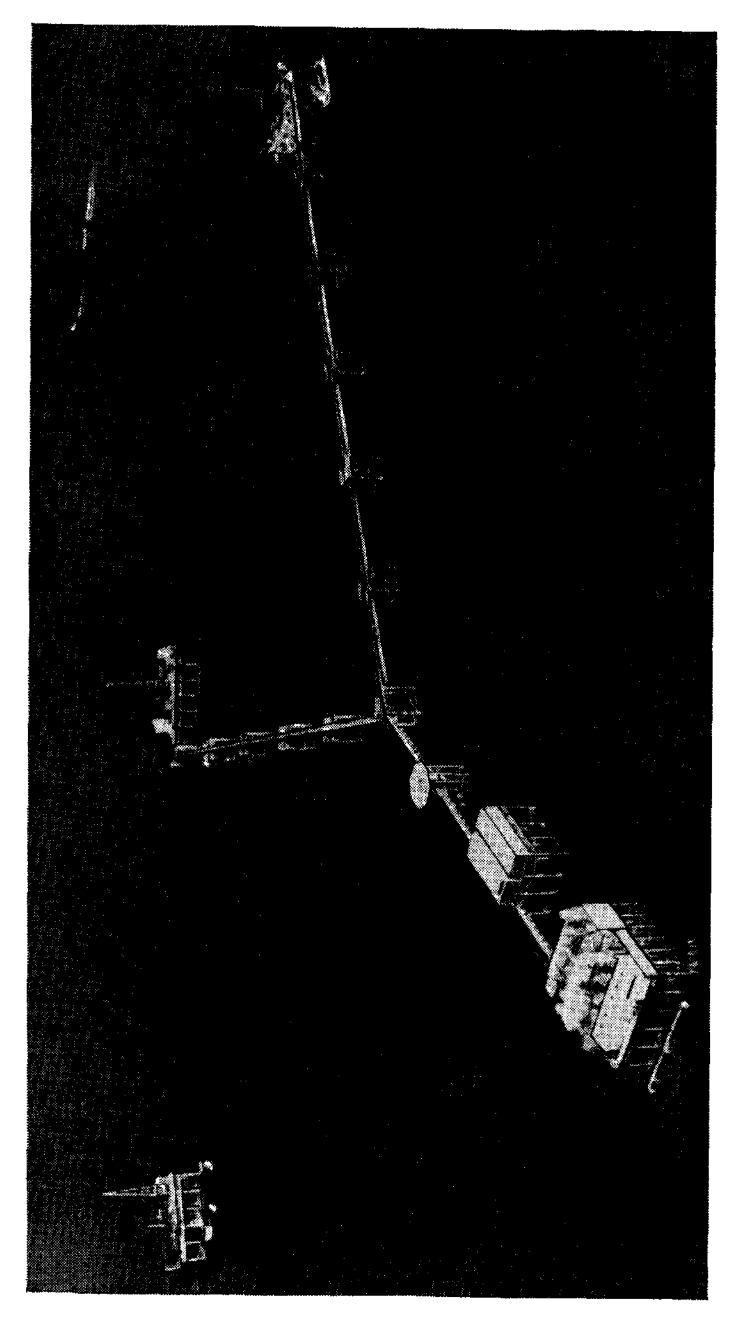


Рис. 28. Схематический разрез серией скважины, эксплуатируемой методом Фраша. В скважину опущено три концентрические трубы, вставленные одна в другую. По наружной трубе в серную залежь закачивается перегретая вода, которая вызывает плавление серы. По центральной трубе к подошве сероносного пласта подается сжатый воздух. Давлением последиего расплавленная сера по внутренней трубе выдавливается на поверхность.



Р и с. 29. Подпись к рисунку см. стр. 117.

по трубе, вставленной в первую. Таким образом, движение серы к устью скважины частично происходит под действием давления воды, нагнетаемой в залежь. Вместо того чтобы производить перекачивание серы, на всем пути ее подъема по центральной трубе к подошве сероносного пласта подается сжатый воздух. В результате происходит уменьшение плотности столба серы, что и позволяет сере преодолевать оставшийся отрезок пути до поверхности. Рис. 28 иллюстрирует процесс Фраша. На поверхности серу отделяют от воздуха и в расплавленном состоянии перекачивают на берег по обогреваемому подводному трубопроводу.

Для разработки серного месторождения Гранд-Айл было спроектировано и построено крупнейшее из когда-либо воздвигаемых в океане стальное сооружение стоимостью около 30 млн. долл., имеющее общую протяженность примерно 0,5 мили и высоту над водами Мексиканского залива более 60 футов. Конструкция эстакады предусматривает ее устойчивость к ураганам, которые периодически разражаются в этом районе. На эстакаде монтируется все необходимое оборудование. На базовой площадке размещаются помещения для обслуживающего персонала и площадка для посадки вертолетов, перевозящих людей и необходимые для работы грузы. Ежедневно нагревательная система и турбогенераторы промысла расходуют более 13 млн. куб. футов газа. Подробное описание горнорудных особенностей эксплуатации месторождения Гранд-Айл можно найти в работах Баума (Baum, 1960), Хэнсона (Hanson, 1958), Ли (Lee, 1960) и Палмера (Palmer, 1960).

Многие из рассматривавшихся выше типов соляных куполов были открыты в районе побережья Мексиканского залива. Однако лишь 10% из 250 разбуренных куполов заключали залежи серы. В эксплуатацию же было передано около 12 куполов. Имеются все основания полагать, что и в морских условиях, пригодных для промышленной разработки, окажется примерно тот же процент соляных куполов. Однако пройдет еще некоторое время, прежде чем выяснится вопрос о рентабельности эксплуатации шахты на Гранд-Айл; кроме того, крайне трудно оценить разрушающее воздействие ураганов на воздвигнутые в море сооружения.

Р и с. 29. Эксплуатационная установка Гранд-Айл («Фрипорт салфер компани»), смонтированная в море на стальном острове.

Промысел находится в открытом море, в 7 милях от Гранд-Айл (Луизиана). Стоимость эстакады составляет 30 млн. долл., не считая стоимости производствеиных помещений водоиагревательной установкн, компрессоров, различного горнодобывающего оборудования и квартир для 120 человек обслуживающего персонала. В верхней части V-образной конструкции размещены буровые установкн и эксплуатациоииые платформы. По мере отработки одних участков залежи ведется непрерывное направлеиное бурение в иовые участки. Показанная в левой части снимка платформа используется для бурения скважин, цель которых разгрузить залежь от избытка воды. Добытая сера перекачивается иа берег по затопленному обогреваемому трубопроводу.

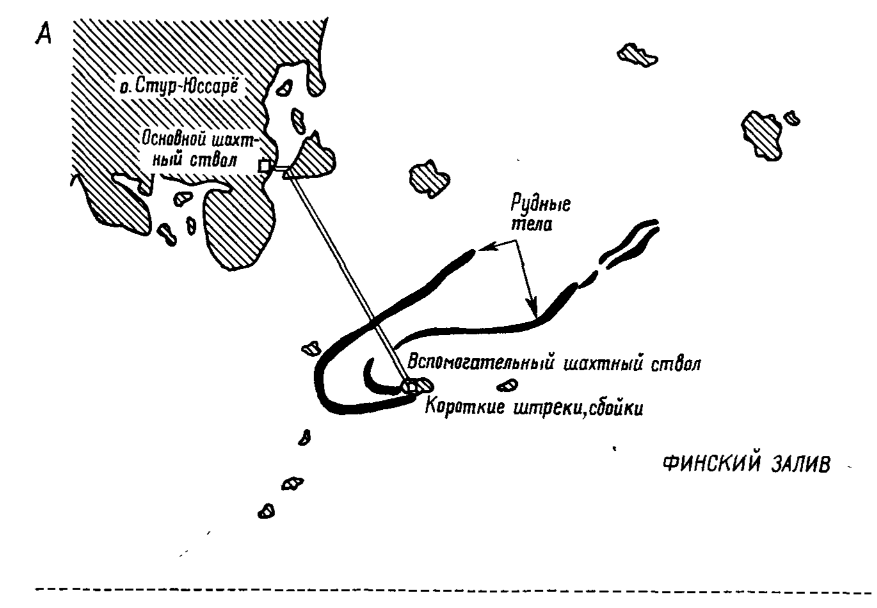
Помимо серы, из соляных куполов добывают также соль. Однако как источник соли такие купола не представляют серьезной ценности, поскольку этот минеральный продукт можно получить и из осадочных месторождений, и путем выпаривания самой морской воды. Крайне сомнительно, чтобы когда-либо возникла необходимость добывать соль из соляных куполов открытого моря.

ЖИЛЬНЫЕ ЗАЛЕЖИ

Много интересного выявилось при эксплуатации морской шахты близ острова Стур-Юссарё, расположенного примерно в 50 милях юго-западнее Хельсинки. Магнетит здесь добывают из пластообразной дайки, располагающейся под дном Финского залива. Месторождение Стур-Юссарё было обнаружено при помощи магнитных методов разведки, которые проводились в общем цикле геофизических исследований. Кроме того, магнитные измерения производились также и при помощи магнитометров, размещенных на дне моря. Изучение образцов руд и пород, извлеченных со дна моря водолазами, а также кернов алмазного бурения подтвердило выявленные магнитные аномалии. Буровые станки помещались на небольших скалистых островках в этом районе залива. В разбуривании месторождения применялись также передвижные буровые вышки; опоры последних укреплялись на морском дне. Оценки запасов месторождения основаны на данных алмазного бурения, которое проводилось уже из самой шахты (Cruickshank, 1962).

Как показано на рис. 30, месторождение разрабатывается при помощи системы направленных шахтных стволов и штреков, пробитых с островов, расположенных вблизи рудных жил. Разработка жил ведется с оставлением руды в забое и с предохранительными целиками, то есть методом, который широко используется при эксплуатации многих жильных материковых залежей. Поэтому обобщенно эту шахту можно рассматривать как материковую. Однако с ней связан ряд специфичных вопросов по выявлению и закрытию водоносных трещин. Эксплуатация другой шахты этого района производится через туннель, проходящий под морским дном примерно на 2,5 *км*.

Железорудное месторождение на острове Ньюфаундленд частично уходит под дно Атлантического океана. Оно разрабатывается при помощи штреков, начинающихся от главного шахтного ствола на острове Белл. Запасы этого месторождения оценивают величиной порядка многих миллиардов тонн руды (Papper, 1958). На ряде продолжающихся под дном моря угольных шахт в Японии,



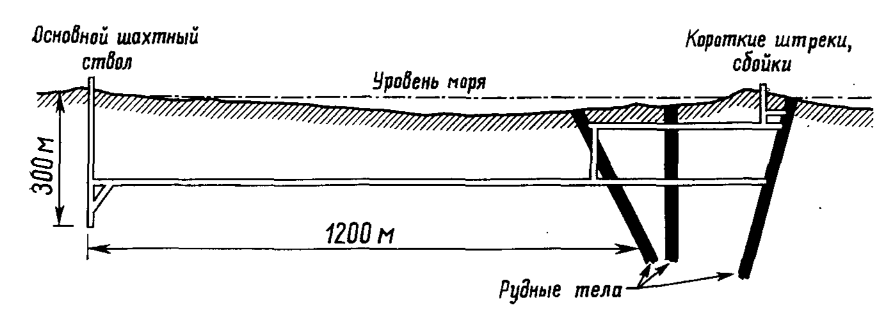


Рис. 30. Морская железорудная шахта Стур-Юссарё в Финляндии.
А — план; *Б* — разрез.

Англии, Новой Шотландии добыча ведется посредством туннельных штреков, пробитых из шахтных стволов на берегу.

Многие месторождения такого типа эксплуатируются обычными, применяемыми на материке методами. На этом основании автор не причисляет их к категории морских минеральных ресурсов. Исключение составляют те случаи, когда эти месторождения были откры-

ты в процессе проводившихся на воде поисковых исследований или когда разработка их осуществляется особыми методами, выбор которых диктуется условиями нахождения полезного ископаемого под дном моря.

ЗАЛЕЖИ НЕФТИ

Несмотря на то что далеко не все считают нефть «минеральным» ресурсом, тем не менее под морем найдены такие запасы этого полезного ископаемого, что ценность их колоссальна, а перспективы их добычи грандиозны. Очевидно, что ни перед одной отраслью горнодобывающей промышленности не возникало столь серьезных проблем, связанных с разработкой морских месторождений, какие встали перед нефтяной промышленностью. В связи с этим вопросам добычи морской нефти в этой книге уделяется особое внимание.

Эксплуатация морских нефтяных скважин впервые была начата вблизи Калифорнийского побережья еще в 1899 г. (Thomasson, 1958). Нефтеносные участки в море были открыты как продолжение месторождений суши. Бурение скважин на эти залежи производилось с пирсов и искусственных островов. Некоторое время спустя серьезные усовершенствования буровой техники позволили осуществлять бурение направленных или наклонных скважин, причем буровые установки располагались на берегу. В результате оказалось возможным разбуривание морских залежей, находящихся более чем в 2 милях от берега. И тем не менее все эти методы: бурение с искусственных островов или пирсов, направленное бурение — были ограничены тем расстоянием, которое они могли эффективно проходить с берега до нефтяной залежи.

Перед началом второй мировой войны в территориальных водах Мексиканского залива Соединенные Штаты произвели бурение нефтяных скважин с плавучих установок, работающих в защищенных затонах. После войны эти методы бурения были усовершенствованы, что позволило осуществлять бурение с особых судов, работающих в незащищенных участках моря. Однако в основном все еще сохраняется зависимость от условий крепления буровой платформы на морском дне, иными словами, применение плавучих оснований в известной мере ограничено глубиной моря. И хотя, согласно предварительным проектам, намечается бурение нефтяных скважин с платформ, опирающихся на морское дно при глубинах до 600 футов, пока все еще нет серьезной уверенности в том, что эти установки будут эффективно использоваться на глубинах более 300 футов. В настоящее время подобные буровые установки эксплуатируются в водах Калифорнийского побережья на глубинах почти 200 футов, а одна установка, спроектированная для морского

бурения на глубине 250 футов, находится в стадии заводского изготовления (Anonymous, 1963a).

Начиная с конца 1940 г. и в начале 1950 г. 4 нефтяные компании приняли участие в разработке усовершенствованных методов бурения нефтяных скважин со свободно плавающих установок.

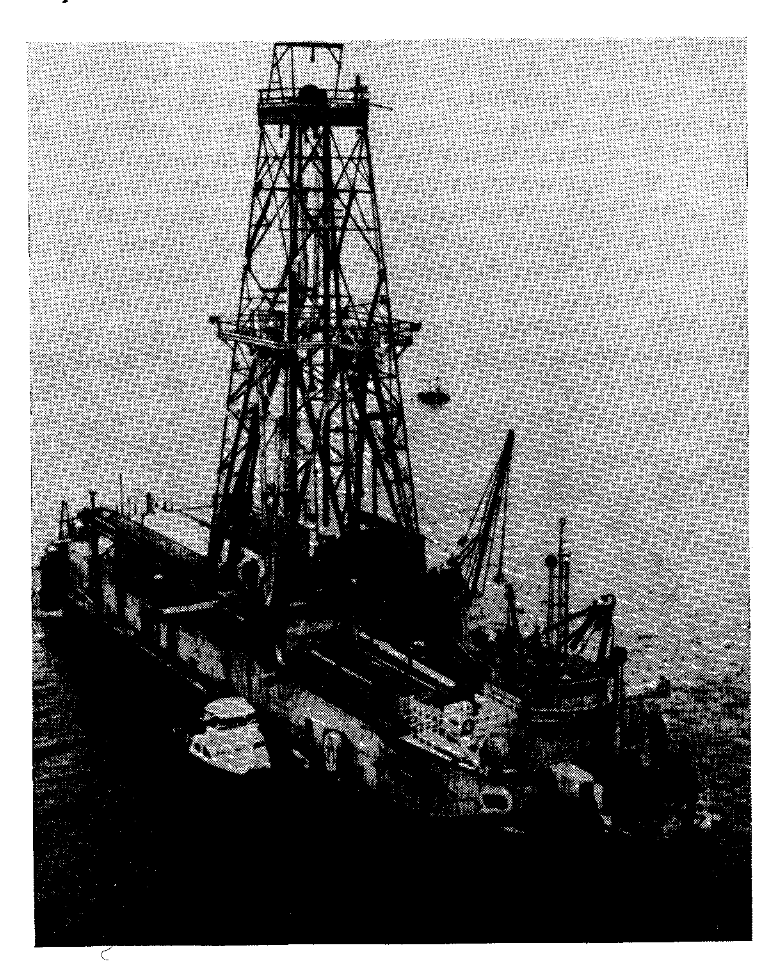


Рис. 31. Первая плавучая буровая установка CUSS-I, предназначенная для бурения разведочных либо эксплуатационных нефтяных скважин. Это судно использовалось для экспериментального бурения скважин в соответствии с проектом Мохол на глубине 12 000 футов; примечательно, что некоторые из этих скважин прошли 600-футовую толщу донных морских осадков.

В результате была создана серия судов типа CUSS (рис. 31). Судно типа CUSS-I может осуществлять бурение донных морских осадков на глубинах порядка 15 000 футов. Для решения одной из подготовительных фаз проекта Мохол такое судно было использовано для разбуривания 600-футовой толщи донных морских осадков на глубине 12 000 футов. На рис. 32 показана более поздняя модификация подобного судна CUSS-III, при помощи которого можно разбуривать океанское дно на глубине свыше 20 000 футов. Во время бурения скважин эти суда точно фиксируют свое положение в море при помощи нескольких якорей и тросов, проходящих крест-накрест от носовой и кормовой частей корабля; кроме того, для этих целей применяется система гребных винтов, соединенная с очень точным позиционным устройством, посредством которого положение судна фиксируется около осевой линии бурящейся скважины. Такая динамическая позиционная система применялась во время подготовительного бурения согласно проекту Мохол.

В целом минеральные богатства глубоких частей континентального шельфа залегают в тех же условиях, что и полезные ископае-

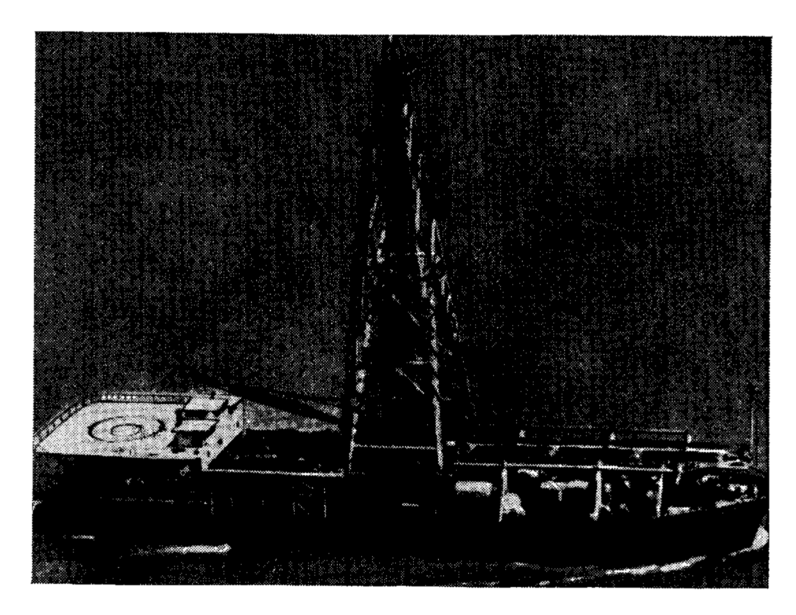


Рис. 32. Буровое судно CUSS-III, представляющее собой последнюю модификацию судна CUSS-I. Это судно является самоходным; с него возможно бурение скважин при глубинах моря более 20 000 футов. На корме судна имеется взлетно-посадочная площадка для вертолетов, осуществляющих перевозки людей и оборудования.

мые смежных регионов континента. В тех случаях, когда в прибрежных областях встречаются нефтяные и газовые месторождения, можно ожидать, что продолжение этих месторождений будет найдено в сходных породах и структурах прилегающих участков морского дна. Например, в области открытого моря с глубинами около 100 футов близ побережья Луизианы частота нахождения продуктивных нефтеносных структур оказалась почти точно такой же, что и на смежной суше (Atwater, 1956).

Трудно найти настолько хорошо изученную и разведанную область моря, которая могла бы сравниться в этом отношении с районом Мексиканского залива в США. Установлено, что нарушения пластов, сопровождающие образование соляных куполов, наиболее часто оказываются в этом районе той структурой, где происходит аккумуляция нефти. Пеппер полагает, что соленосные осадки, из которых слагаются купола, выстилают огромную площадь дна Мексиканского залива, простирающуюся от побережья Луизианы — Техаса до перешейка Теуантепек в Мексике (Pepper, 1958). В южной Флориде нефть была найдена в отложениях, залегающих на глубине 12 000 футов. Считают, что эти слои продолжаются и в область моря, к западу от Флориды. Признаки высачивания нефти отмечались в различных участках за пределами континентального шельфа (см. рис. 27), и это дало основание многим специалистам предположить, что большая часть площади дна Мексиканского залива перспективна на нефть.

Ежегодная добыча жидких углеводородов в области Мексиканского залива возросла с 3500 баррелей в 1947 г. до более чем 40 млн. баррелей в 1956 г. В том же 1956 г. темпы бурения увеличились до 550 скважин в год, причем более 70% этих скважин оказались нефте- и газопродуктивными (Thomasson, 1958). К середине 1963 г. темпы бурения достигли 750 скважин в год, что объясняется острой необходимостью опробовать большое количество лицензий на разработку этих районов, недавно полученных от штата Луизиана.

В 1962 г. нефтяная промышленность вложила более 2,5 млрд. долл. в лицензии, разведку, бурение и эксплуатационные расходы, связанные с освоением морских площадей Мексиканского залива. Лишь на оплату лицензий от штата Луизиана нефтяная промышленность израсходовала почти 500 млн. долл. При этом следует указать, что со дна Мексиканского залива уже добыто около 500 млн. баррелей нефти, а современные темпы эксплуатации превышают 150 млн. баррелей в год.

На морских площадях близ Калифорнии к 1957 г. было добыто примерно 550 млн. баррелей нефти, а в 1957 г. годовая добыча нефти составляла около 32 млн. баррелей, или примерно 10% общего количества добываемой в Калифорнии нефти (Emery, 1960).

Несмотря на то что разработка месторождений нефти в приморских районах в Южной Калифорнии ведется уже в течение почти 70 лет, лишь в недавнее время были проведены достаточно фундаментальные поисковые работы вдоль побережья Северной Калифорнии. Кроме того, подготавливаются нефтепоисковые исследования вдоль берегов штатов Орегон и Вашингтон.

Континентальный шельф Аляски является одним из грандиознейших на земном шаре. Занимаемая им площадь равна площади самой Аляски, включая более 460 тыс. кв. миль под водами Тихого океана. Большая часть континентального шельфа Аляски является потенциально нефтеносной.

За пределами США добыча морской нефти в 1963 г. составила примерно 190 млн. баррелей, причем темпы добычи быстро растут. Наибольшая часть этих количеств извлекается со дна Персидского залива, где в 1963 г. работало 10 морских буровых установок (Swain, 1963).

Помимо территории Персидского залива, разведочные работы и морское бурение ведутся вдоль побережий Ливии, Западной Африки, Нигерии, Египта, Тринидада, Британского Борнео, Суматры и Японии. Весьма перспективна на нефть и газ территория Северного моря; почти каждое государство, имеющее выход к этому бассейну, проводит широкие поисковые работы (Swain, 1963). Большое число морских нефтяных скважин пробурено также близ берегов Перу, Эквадора и Венесуэлы.

Потенциальные запасы нефти континентальных шельфов мира оцениваются в 1000 млрд. баррелей, что примерно равно нефтяным запасам прибрежных областей суши (Pratt, 1951).

ГЛАВА 6

ДНО ГЛУБОКОГО МОРЯ

На поверхности земного шара резко выделяются громадные океанские бассейны. Одно время считалось, что дно их представлено плоской глубоко погруженной равниной. Однако глубоководное эхолотирование показало, что эти области обладают отчетливо выраженным рельефом. Около половины поверхности дна глубокого моря занято пологовсхолмленными возвышенностями, склоны которых наклонены не более чем на несколько градусов, а их относительные превышения имеют порядок нескольких сотен метров. Кроме того, на океанском дне встречаются также подводные горы. Напомним, что этим термином условно называют возвышение дна с высотой 1000 *м* и более. По данным Менарда (Menard, 1959), на дне Тихого океана насчитывается более 10 тыс. подводных гор. Результаты драгирования позволяют считать, что основная часть их имеет вулканическое происхождение, а остальные подводные горы образовались, очевидно, вследствие разрывных блоковых процессов.

Океанские бассейны нередко разделяются грандиозными горными хребтами, выходящими иногда на поверхность в виде островных дуг. Так, один из таких подводных хребтов — Средне-Атлантический — протягивается по всей длине Атлантического океана. Имеющиеся на сегодня материалы позволяют считать, что этот хребет огибает южную оконечность Африки, пересекает Индийский океан, опоясывает с юга Австралию и Новую Зеландию и продолжается далеко в Тихий океан. Иногда вершины высоких подводных гор оказываются выровненными процессами эрозии. Эти специфичные формы рельефа морского дна (гайоты) образуются либо в результате погружения морского дна, вызванного явлениями прогибания земной коры под подводными горами, либо относительным подъемом уровня моря. Гесс (Hess, 1946) впервые описал некоторые гайоты, у которых площадь верхней выровненной поверхности достигала 5 тыс. $км^2$. Островные дуги и континенты нередко бывают ограничены глубоководными желобами, отметка дна которых в ряде случаев может превышать 10 500 *м*. На рис. 33 показаны некоторые формы рельефа океанского дна, включая континентальный шельф и склон.



Рис. 33. Геоморфологическая диаграмма северо-западной части дна Атлантического океана, иллюстрирующая специфику континентального шельфа, склона, подиятий и других особенностей рельефа глубокого океанского дна (Heezen et al., 1959).

ГЛУБИНА ОКЕАНОВ

Средняя глубина океана составляет 3800 *м*. В табл. 10 приводятся статистические данные о процентном распределении площадей океанского дна по глубине. Любопытно, что самые глубокие участки океана находятся не в центре грандиозных океанических бассейнов, а в глубоководных желобах, обрамляющих континенты и островные дуги. Наибольшая глубина установлена в Марианской впадине, где батискаф «Триест» коснулся дна на отметке 10 850 *м* (Shepard, 1963). Интересно также, что более 98% площади океанского дна располагается на глубинах менее 6000 *м* и более 75% на глубине не менее 5000 *м*.

ОСАДКИ ОКЕАНСКОГО ДНА

Морские осадки подразделяются на две основные группы: терригенные осадки и пелагические. Терригенные осадки распространены вблизи берега и состоят, как правило, из минералов, поступающих в океан с суши. Эти осадки встречаются на разных глубинах и различаются по цвету, составу и структуре. Обычно в их составе отмечается некоторая примесь крупнозернистых частиц. В ряде областей терригенные осадки почти нацело состоят из известкового материала, образовавшегося вследствие разрушения раковин различных бентосных организмов. Накопления терригенных осадков могут достигать огромных мощностей. Например, морская часть дельты таких грандиозных дренирующих систем, как, например, Миссисипи, впадающей в Мексиканский залив, характеризуется толщей осадков общей мощностью 6000 *м*. Названия некоторых терригенных осадков, в частности тех их разновидностей, которые отлагаются в областях, близких к пелагиали, отражают их цвет. Например, зеленый ил, синий ил, желтый ил и т. п. В гл. 3 рассматривались осадки, компоненты которых представляют промышленный интерес.

Пелагические осадки

Пелагические осадки встречаются в глубоководных частях океана, значительно удаленных от берега. Они обычно представлены тонкозернистыми илами, цвет которых меняется от белого до темного красно-бурого; среди них выделяются осадки как неорганического, так и органического происхождения. Пелагические осадки, содержащие менее 30% органических остатков, называются красными глинами.

Таблица 10

Распределение площади дна океанов по ступеням глубин (Sverdrup et al., 1942)

Ступень глубин		Площадь, %							
		Атлантический океан		Тихий океан		Индийский океан		Мировой океан	
м	футы	площадь между соответствующими ступенями	нарастающий итог	площадь между соответствующими ступенями	нарастающий итог	площадь между соответствующими ступенями	нарастающий итог	площадь между соответствующими ступенями	нарастающий итог
0—200	0—656	13,3	13,3	5,7	5,7	4,2	4,2	7,6	7,6
200—1000	656—3 280	7,1	20,4	3,1	8,8	3,1	7,3	4,3	11,9
1000—2000	3 280—6 560	5,3	25,7	3,9	12,7	3,4	10,7	4,2	16,1
2000—3000	6 560—9 840	8,8	34,5	5,2	17,9	7,4	18,1	6,8	22,9
3000—4000	9 840—13 120	18,5	53,0	18,5	36,4	24,0	42,1	19,6	42,5
4000—5000	13 120—16 400	25,8	78,8	35,2	71,6	38,1	80,2	33,0	75,5
5000—6000	16 400—19 680	20,6	99,4	26,6	98,2	19,4	99,6	23,3	98,8
6000—7000	19 680—22 960	0,6	100,0	1,6	99,8	0,4	100,0	1,1	99,9
7000+	22 960+	—	100,0	0,2	100,0	—	100,0	0,1	100,0

Биогенные илы подразделяются на две основные группы: известковые и кремнистые. Первые сложены преимущественно карбонатом кальция, присутствующим в форме скелетных остатков разнообразных планктонных организмов. Среди известковых илов выделяются три группы: глобигериновые илы, состоящие главным образом из раковинок пелагических фораминифер; птероподовые, сложенные преимущественно раковинами пелагических моллюсков, и кокколитовые илы, состоящие из остатков особого вида океанских водорослей, называемых кокколитофоридами. Главной составной частью кремнистых илов являются скелетные остатки планктонных организмов. В илах этого типа выделяются две группы: диатомовые илы, в основном сложенные створками диатомовых водорослей, и радиоляриевые илы, состоящие преимущественно из скелетов радиолярий. На рис. 34 схематически показано географическое распределение различных типов осадков на дне Мирового океана, а в табл. 11 приводятся площади океанов, покрытые этими осадками. Следует иметь в виду, что названные типы осадков в чистом виде встречаются крайне редко. Так, красные глины всегда содержат некоторое количество раковин известковых организмов, а в глобигериновых, птероподовых, диатомовых либо других илах, как правило, присутствуют глинистые частицы либо иной посторонний материал. На дне океана наблюдаются постепенные переходы от одного типа осадков к другому. И хотя существуют схемы классификации грунтов по содержанию в них органического компонента, при описании нередко возникают сомнения в том, следует ли называть поднятый осадок, скажем, глиной или органогенным илом.

Илы и глины являются преобладающими типами глубоководных океанских осадков, однако, помимо них, на дне океанов встречаются и другие образования, правда в относительно ограниченных количествах, но имеющие немаловажное экономическое значение. К ним принадлежат марганцевые конкреции и остатки животных Весь этот материал, включая глины и илы, можно рассматривать в качестве промышленно важных источников ряда ценных минералов.

Известковые илы

Известковые илы покрывают около 128 млн. *км*² океанского дна, или примерно 36% общей площади океанов. Средняя глубина распространения илов составляет около 3500 *м*, однако глубины океана над поверхностью таких осадков меняются от 700 *м* до более 6000 *м*. Мощность слоя известковых илов в океане оценивается примерно в 400 *м* (Revelle et al., 1955). Оперируя величи-

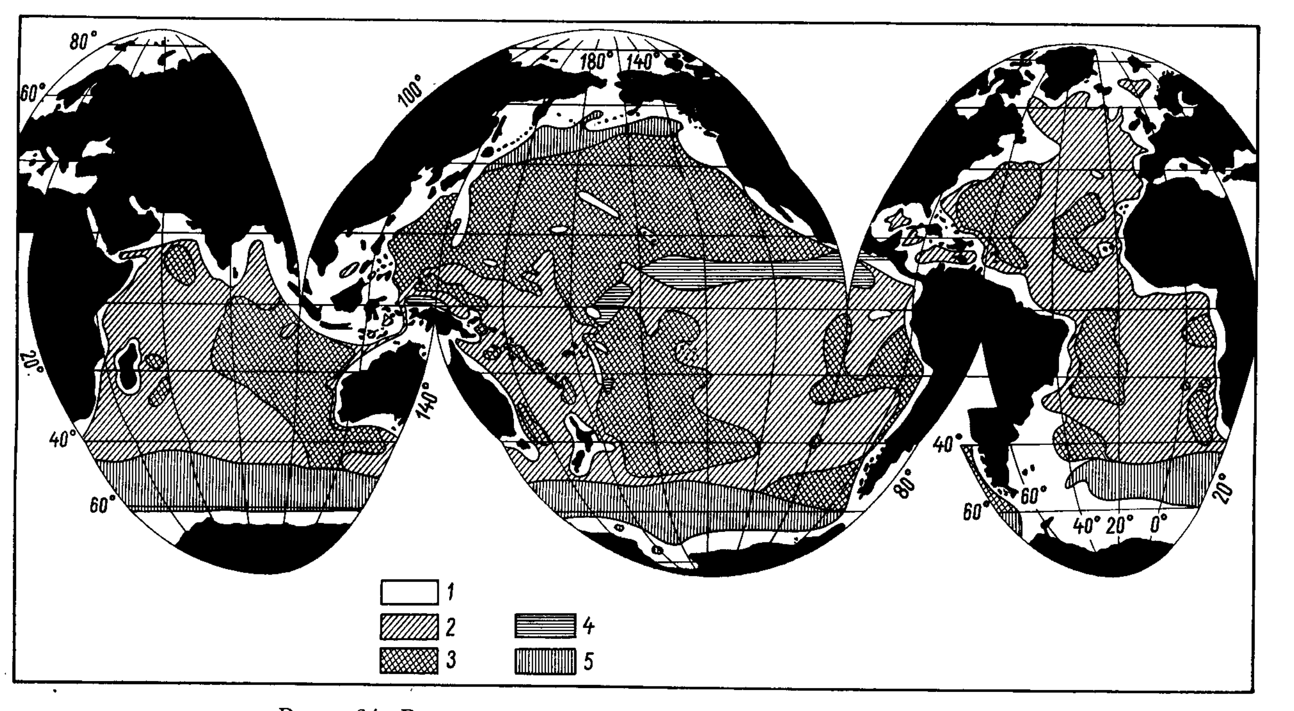


Рис. 34. Распределение донных осадков Мирового океана.

1 — терригенные отложения; 2 — известковые илы; 3 — красные глины; 4, 5 — кремнистые илы: радиоляриевые (4) и диатомовые (5).

Таблица 11

Распределение морских осадков (Kuenen, 1950; Sverdrup et al., 1942)

Тип отложений	Мировой океан			Атлантический океан	Индийский океан	Тихий океан
	площадь, покрытая отложениями		средняя глубина, м	млн. км³		
	млн. км²	в % к общей площади дна океана				
Терригенные						
Шельфовые осадки	30	8	100			
Полупелагические	63	18	2300			
Пелагические	268	74	4300	61,6	63,3	143,2
Глобигериновые илы	126	35	3600	40,1	34,4	51,9
Птероподовые илы	2	1	2000	2,0	—	—
Диатомовые илы	31	9	3900	4,1	12,6	14,4
Радиоляриевые илы	7	2	5300	—	0,3	6,6
Красные глины	102	28	5400	15,9	16,0	70,3

А

Б

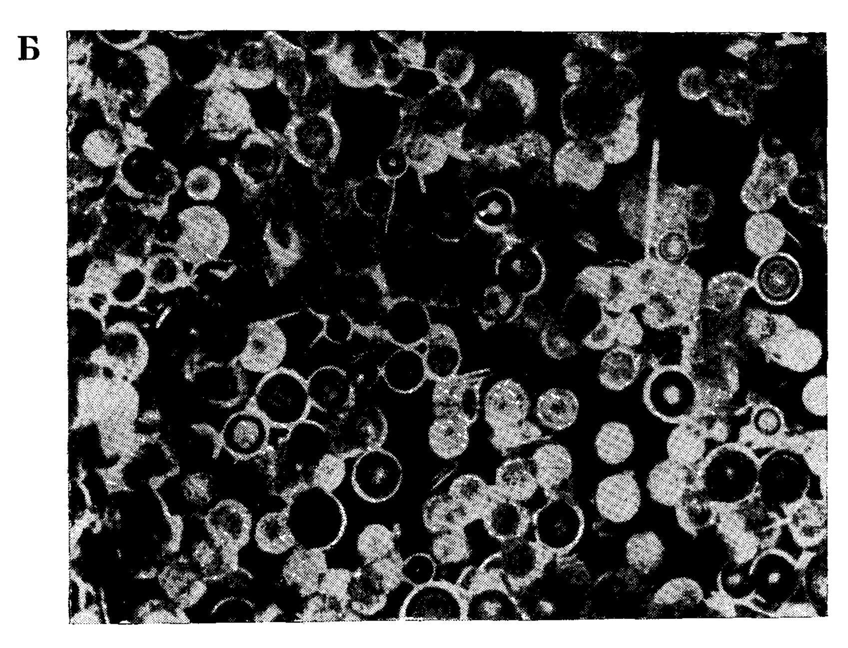


Рис. 35. Подпись к рисунку см. стр. 133.

нами мощностей и площадью развития этих осадков, можно подсчитать, что в океанах заключено около 10^{16} *т* известковых илов. Установлено, что средняя скорость накопления рассматриваемых осадков равна приблизительно 1 *см* за 1000 лет, иными словами, ежегодно на океанском дне отлагается примерно 1,5 млрд. *т* илов. Эти цифры интересно сопоставить с величиной ежегодной добычи известняка на суше — 0,2 млрд. *т*, поскольку в промышленности последний может быть заменен известковыми илами. Если 10% залежей илов на океанском дне окажутся пригодными для эксплуатации, то его запасов хватило бы на 10 млн. лет. Не менее примечательным является и тот факт, что темпы накопления известковых илов в океане — 1,5 млрд. *т* в год — в 8 раз превышают ежегодное мировое потребление известняка.

Среди многих видов организмов, участвующих в формировании известковых илов, основным агентом являются фораминиферы, в частности *Globigerina bulloides* (Murray, Renard, 1891). На этом основании наиболее распространенные известковые илы океанского дна называются глобигериновыми илами. Кроме того, в состав глобигериновых илов нередко входят раковины птеропод, кокколиты, рабдолиты, обломки неорганического происхождения — полевые шпаты, магнетит, кварц, зерна двуокиси марганца и вулканические частицы. Неорганические частицы разносятся по всему океану либо ветрами, как пыль материковых пустынь, либо водными течениями, в виде пемзы или других продуктов вулканических извержений, происходящих в глубинах океанов. Размерность частиц глобигериновых илов меняется в интервале 0,5—500 μ. В пределах же этого интервала распределение размерных фракций отличается относительным постоянством. Рис. 35 воспроизводит микрофотографии различных компонентов илов океанского дна. В табл. 12 приведен химический состав ряда образцов глобигериновых илов, поднятых с различных участков дна океана. Эти илы отличаются относительно высоким содержанием карбоната кальция — 93%. Как правило, осадки с высоким содержанием карбоната кальция встречаются в относительно мелководных областях океана, обстоятельство, которое с точки зрения эксплуатации этого сырья имеет большое преимущество. Табл. 13 содержит некоторые показатели, рассчитанные по данным табл. 12,

Рис. 35. Микрофотографии илов океанского дна. Отчетливо видна форма слагающих их частиц (фото Аллана Би, Ламонтская геологическая обсерватория, Палисейдс, Нью-Йорк).

А — известковый ил (Атлантический океан, 35°06′ с. ш., 45°56′ з. д.), увеличение в 75 раз; *Б* — кремнистый ил (Тихий океан, 59°22′ с. ш., 142°52′ з. д.), снято на затемненном фоне, 150-кратное увеличение.

Таблица 12

Химический состав глобигериновых илов на различных участках океанского дна, в весовых %
(Murray, Renard, 1891)

Широта	25°52′ с	21°38′ с	21°01′ с	20°49′ с	46°46′ ю	7°45′ с	38°06′ ю	42°43′ ю	21°15′ ю
Долгота	19°22′ з	44°59′ з	46°29′ з	48°45′ з	45°31′ в	144°20′ в	88°02′ з	82°11′ з	14°02′ з
Глубина, *м*	3560	3480	3580	4280	2520	3400	3350	2650	3650
$CaCO_3$	65,2	74,5	79,2	67,6	86,4	93,1	82,6	91,3	92,5
SiO_2	18,2	11,2	9,2	17,4	6,8	1,6	4,6	2,6	1,9
Al_2O_3	5,0	5,9	3,3	6,3	2,9	1,3	5,1	1,5	1,8
Fe_2O_3	4,8					0,5	0,8	2,2	1,1
$CaSO_4$	0,7	0,5	1,2	1,9	0,8	0,3	0,6	0,7	0,2
$MgCO_3$	1,7	1,3	1,4	2,6	0,2	0,6	1,1	0,3	0,9
$Ca_3(PO_4)_2$	—	—	1,1	—	—	0,3	2,8	0,3	0,9
Потери при прокаливании	5,0	6,6	4,6	4,2	2,9	1,5	2,3	1,0	1,4

Таблица 13

Сопоставление некоторых показателей табл. 12 с составом цементных пород I и II типов, принятых в качестве стандартов Американским обществом испытания материалов (ASTM)

Компонент	Содержание, весовые %				
	максимум	минимум	среднее	тип I [1]	тип II [1]
$CaCO_3$	92,5	65,2	81,4	74,1	73,8
SiO_2	18,2	1,6	8,2	14,1	14,6
Al_2O_3	5,1	1,3	2,9	4,2	3,2
Fe_2O_3	4,8	0,5	1,9	1,8	2,3
$CaSO_4$	1,9	0,2	0,7	—	—
$MgCO_3$	2,6	0,2	1,1	5,0	5,2

[1]) Типовые анализы цементных пород заимствованы из работы Тэггарта (Taggart, 1945).

а также показатели промышленной кондиции для каждого компонента, требуемые Американским обществом испытания материалов. Указанные в табл. 13 типы I и II цементных пород представляют самое распространенное в мире цементное сырье — 95% исходных материалов для цементного производства. Сопоставление среднего химического состава глобигериного ила и цементной породы позволяет предположить, что глобигериновый ил может быть использован в качестве хорошего цементного сырья. В этом нас убеждает высокое содержание в этих осадках CaO и относительно низкое содержание окисей магния, калия и натрия.

Глобигериновые илы, как видно из схемы распространения главных типов океанских осадков (см. рис. 34), являются преобладающим осадком на дне Атлантического океана. В Тихом океане накопления этих илов располагаются на расстоянии нескольких сотен километров от берегов и могут разрабатываться практически всеми прибрежными государствами. В Индийском океане глобигериновые осадки покрывают около 54% площади дна, причем если большая часть дна западной половины Индийского океана покрыта известковыми илами, то в его восточных областях преимущественно распространены красные глины. Накопления известковых илов располагаются в пределах 100-километровой полосы, протягивающейся вдоль континентального побережья океана.

Большая часть площади дна северной половины Тихого океана покрыта красными глинами. Эти же осадки преобладают и в центральных областях южной половины Тихого океана, в особенности между 140° и 180° з. д. Глобигериновые же илы являются доминирующими осадками, которые обрамляют Австралию, Новую Зелан-

дию и развиты до десятой северной параллели, а также в центральных областях юго-восточной части Тихого океана.

Как сырье для производства портланд-цемента, глобигериновые илы обладают многими преимуществами по сравнению с известняками. Помимо того, что состав глобигериновых илов полностью соответствует промышленным кондициям для цементного производства, они тонкозернисты, развиты на огромных площадях океанского дна в виде рыхлых осадков и доступны для разработки всем государствам, имеющим выход к океану.

Наилучшим способом разработки известковых илов является метод гидравлического драгирования. Его осуществление требует постройки гидравлической драги, способной ежедневно перекачивать 25 тыс. *т* осадка с глубины 4000 *м*, при этом стоимость капитальных затрат выразится суммой в 15 млн. долл. Стоимость добычи 1 *т* известкового ила составит около 1 долл., а расходы по перевозке от места добычи в порт, отстоящий на 200 *км*, дополнительно увеличат общую стоимость 1 *т* осадка на 1 долл. Так как ил находится в рыхлом, сыпучем состоянии, его транспортировку легко осуществить посредством перекачивания. Отпадает также необходимость измельчения этого сырья при подготовке его к производству портланд-цемента. Однако в этом случае весьма желательна промывка осадка пресной водой для удаления солей.

Помимо глобигериновых илов, среди океанских осадков известно еще несколько типов известковых илов. Среди них птероподовые и кокколитовые илы встречаются на весьма ограниченных участках океанского дна. Эти осадки с точки зрения их добычи как сырья для получения карбоната кальция не имеют ощутимых

Таблица 14

Химический состав птероподового ила, в весовых %

(Murray, Renard, 1891)

Широта	18°40′ с	18°24′ с
Долгота	62°56′ з	62°56′ з
Глубина, *м*	2400	820
SiO_2	4,1	2,6
Fe_2O_3	2,9	3,0
Al_2O_3	1,5	1,8
$Ca_3(PO_4)_2$	2,4	—
$CaCO_3$	80,7	84,3
$CaSO_4$	0,4	1,0
$MgCO_3$	0,7	1,8
Нерастворимый в HCl остаток	3,5	2,1
H_2O	3,8	4,0

преимуществ перед глобигериновыми илами. Исключения составляют лишь те немногие случаи, когда содержание $CaCO_3$ в этих илах повышается до 98,5%, что по крайней мере на несколько процентов выше количеств этого компонента в глобигериновых илах. Кроме того, птероподовые и кокколитовые илы обычно содержат меньше глинозема и кремнезема (табл. 14).

В коралловом песке и в самих кораллах содержание $CaCO_3$ обычно превышает 90%. И хотя на многих островах коралловые отложения разрабатываются как известняковое сырье, эти образования уступают карбонатным илам с точки зрения цементного производства. Отрицательным фактором является необходимость агломерирования коралловых осадков в относительно компактную массу или крупнозернистые агрегаты и тем самым необходимость дальнейшего измельчения полученного продукта в общем процессе производства цемента.

Кремнистые илы

В океане широко развито два типа кремнистых илов. Первые, радиоляриевые, илы состоят преимущественно из раковин, скелетов и спикул планктонных организмов — радиолярий. Радиоляриевые илы распространены в Индийском океане в районах, окружающих Кокосовый остров, и к востоку от Мадагаскара. Подсчитано, что покрываемая этими осадками площадь дна Индийского океана составляет около 0,3 млн. *км*². В Тихом океане радиоляриевые осадки наблюдаются вдоль параллели 10° с. ш. и прослеживаются от нее на 5° к северу и югу; по широте район их развития ограничен 90° и 160° з. д. Южные области центральных частей Тихого океана характеризуются пятнистым распределением радиоляриевых осадков, которые в общей сложности покрывают в Тихом океане площадь около 6,6 млн. *км*².

Обычно радиоляриевые илы располагаются в пограничной зоне между областями накопления известковых илов и красных глин. Эти три типа осадка постепенно сменяют друг друга, представляя собой илы смешанного состава в участках перехода. Разбавляющее влияние посторонних примесей приводит к тому, что содержание кремнезема в радиоляриевых илах редко превышает 60%. Табл. 15 иллюстрирует химический состав нескольких образцов кремнистых илов. Вследствие относительно высоких содержаний железа радиоляриевые илы часто окрашены в различные оттенки красного и бурого цвета. Радиоляриевые илы встречаются на глубинах 4300—8200 *м*, в среднем около 5300 *м*. Примечательно, что в Атлантическом океане радиоляриевые илы до сих пор еще никем не наблюдались.

Таблица 15

Химический состав кремнистых илов, в весовых %

	Радиоляриевый ил [1]	Диатомовый ил [1]	Диатомовый ил [2]
Широта	11°07′ с	53°55′ ю	46°35′ ю
Долгота	152°03′ з	108°35′ в	24°15′ з
Глубина, *м*	5000	3500	4402
SiO_2	52,9	67,9	67,4
Fe_2O_3	5,9	0,4	5,0
Al_2O_3	8,2	0,6	11,33
P_2O_5	4,0	0,0	0,10
MnO	1,7	0,0	0,19
$CaCO_3$	11,8	19,4	1,6
MgO	4,8	0,9	1,7
Na_2O	—	—	1,64
K_2O	—	—	2,15
H_2O	—	—	6,33
Потери при прокаливании	16,5	5,3	—

[1] Murray, Renard, 1891.
[2] El Wakeel, Riley, 1961.

Второй тип кремнистых осадков представлен диатомовыми илами, сложенными из фрагментов планктонных растительных организмов. Накопление этих илов весьма четко ограничено северной периферией Тихого океана и южными окраинами Тихого, Индийского и Атлантического океанов. Эти осадки покрывают около 4,1 млн. *км*² дна Южной Атлантики и 12,6 млн. *км*² в южной части Индийского океана. В Тихом океане диатомовые илы занимают около 14,4 млн. *км*². Эти осадки развиты на глубинах от 1100 *м* примерно до 5700 *м*, в среднем 3900 *м*. Наиболее чистые разности диатомовых илов имеют белый или кремовый цвет. Если принять мощность диатомовых осадков около 200 *м*, то общее их количество на дне океанов должно составить примерно 10^{13} *т*. Размерность частиц диатомовых осадков меняется в пределе 1—100 μ, но на гранулометрической гистограмме распределения отчетливо выражен максимум, отвечающий приблизительно 10 μ (Revelle, 1944). В высушенном виде диатомовые илы по цвету и структуре напоминают муку.

Чистые образцы диатомовых илов содержат не менее 90% SiO_2, но в них, как правило, присутствует также небольшая примесь глинистых частиц. Однако существенные различия в размерах частиц позволяют сепарировать диатомовые илы и получить продукт с содержанием кремнезема не менее 99% в пересчете на воздушно-сухую навеску.

Кремнистые илы находят самое широкое применение в различных отраслях промышленности. Их можно использовать в качестве легких пористых наполнителей бетона, как фильтры, как сырье для изготовления кирпича, обладающего термо- и звукоизоляционными свойствами, как минеральные наполнители, абсорбенты и мягкие абразивы. Соединенные Штаты ежегодно потребляют около 0,5 млн. *т* диатомита, причем себестоимость 1 *т* добытого материала составляет около 30 долл. Себестоимость же 1 *т* извлекаемых со дна моря кремнистых осадков равна примерно 1 долл., однако транспортные расходы по доставке этого материала в большинство крупных центров потребления в ряде случаев существенно увеличивают стоимость 1 *т* этого сырья — до 10 долл. Сыпучесть материала позволяет осуществлять его транспортировку при различных перегрузочных операциях посредством гидравлической перекачки.

Скелетные остатки животных

Животные остатки — такие, как зубы акул, слуховые капсулы китообразных и т. п. — находят весьма ограниченное применение. Однако на некоторых участках океанского дна, где они встречаются в виде крупных скоплений, их следует рассматривать как важные побочные продукты при добыче других осадков.

Известково-биогенный материал тела мертвой рыбы или другого погибшего морского животного не успевает погрузиться на дно океана, так как либо растворяется при опускании, либо уничтожается организмами, поедающими падаль. Но зубы акул и слуховые косточки китов, сложенные относительно крупными кристаллами трикальцийфосфата (размеры их превышают 110 Å), оказываются чрезвычайно устойчивыми к выветриванию и иным процессам разрушения, протекающим на океанском дне. В итоге эти органогенные остатки образуют довольно значительные накопления, нередко вместе с марганцевыми конкрециями, которые также, как правило, аккумулируются в тех участках океана, где скорость осадкообразования весьма мала.

Встречающиеся на дне океана зубы акул и слуховые капсулы китов содержат до 34% P_2O_5 и менее 1% фтора; наиболее часто содержание фтора составляет 1—2% (Murray, Renard, 1891). В табл. 16 приведен химический состав этих костных фрагментов, поднятых из различных участков океана, а на рис. 36 и 37 показан их внешний вид. Если зубы акул или слуховые капсулы китов длительное время находятся на дне океана, то они обычно покрываются оболочкой из двуокиси марганца. Нередко такие органогенные остатки являются ядрами марганцевых конкреций. Кроме того,

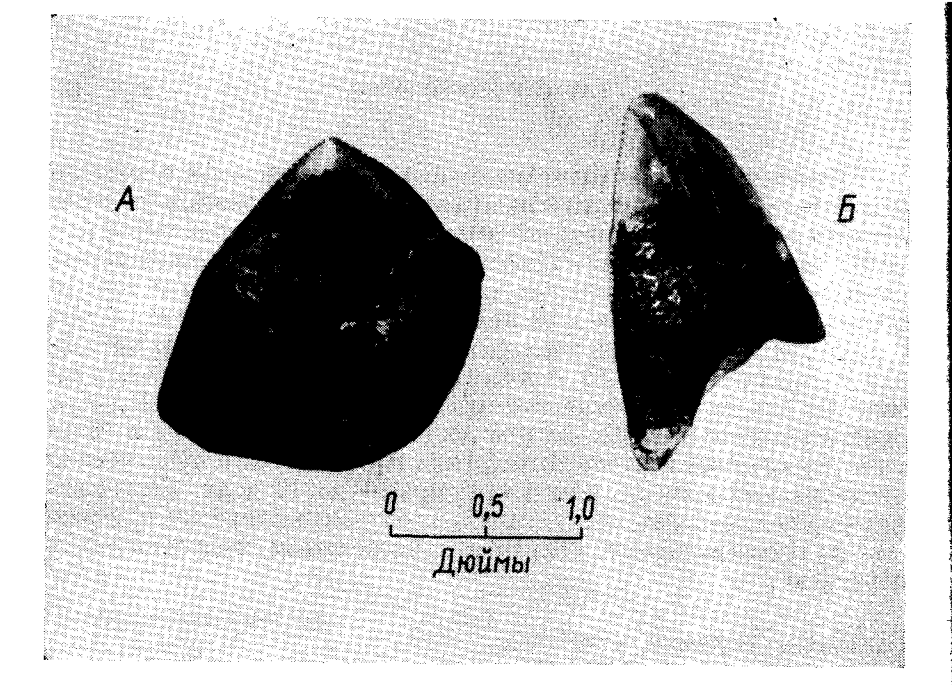


Рис. 36. Зубы акулы, поднятые с глубины 2500 футов, примерно в 100 милях от Джэксонвилла (Флорида). Зуб акулы, показанный на рис. 36, *А*, служит ядром марганцевой конкреции. Поверхность его очень гладкая, полированная, с глазуроподобным покрытием. Внутренние части зубов в значительной мере замещены окислами марганца и железа.

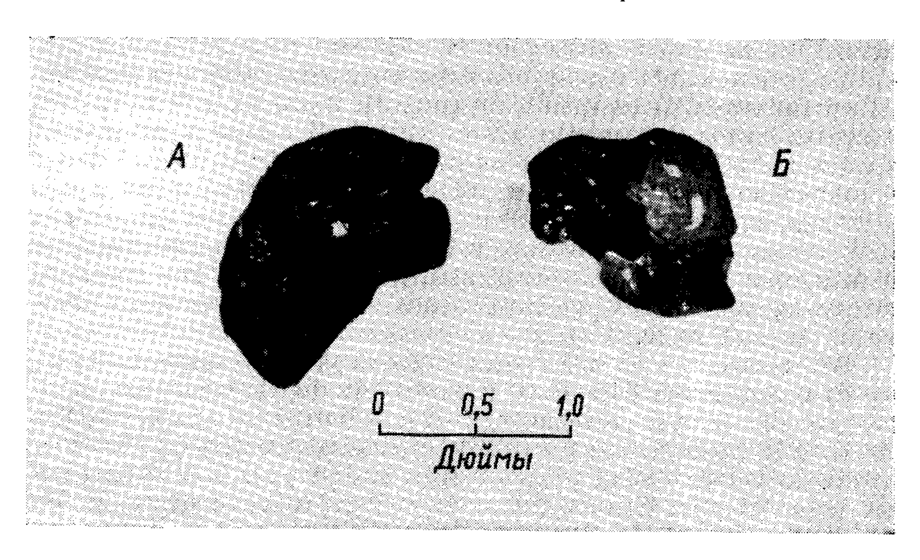


Рис. 37. Слуховые капсулы китов, поднятые в районе плато Блейк, к востоку от побережья США. Подобно зубам акул, слуховые косточки китов характеризуются полированной поверхностью с глазуроподобным покрытием.

во многих случаях наблюдается полное или частичное замещение внутренних частей костных остатков двуокисью марганца.

Некоторые морские животные обладают способностью экстрагировать определенные элементы из морской воды и концентрировать их в различных частях своего тела. Например, некоторые виды оболочников накапливают в своем теле ванадий в концентрациях,

Таблица 16

Химический состав скелетных остатков животных, находящихся на дне моря, в весовых %
(Murray, Renard, 1891)

	Зуб акулы	Слуховая капсула кита	Челюсть клюворыла (*Ziphuis cavirostris*)	Мезоростральная кость клюворыла (*Ziphuis cavirostris*)
Широта	32°36′ ю	32°36′ ю	33°29′ ю	36°48′ ю
Долгота	137°43′ з	137°43′ з	133°22′ з	19°24′ в
Глубина, *м*	4350	4350	4350	3160
SiO_2	2,5	0,6	—	—
Fe_2O_3	6,5	9,3	—	—
Al_2O_3	3,0	0,5	—	—
$Ca_3(PO_4)_2$	75,0	67,7	72,7	75,8
MnO	—	2,9	—	—
$CaCO_3$	7,5	11,0	—	—
MgO	0,7	0,3	—	3,6
F	—	—	1,7	0,03
Потери при прокаливании	4,0	4,6	3,9	—

в 50 тыс. раз превышающих содержание этого элемента в морской воде. Анализы, выполненные Аррениусом и др. (Arrhenius et al., 1957), обнаружили в скелетных остатках рыб накопления цинка — 0,6—1,5%, меди — 0,1—0,5, олова — 0,05—0,15, свинца — 0,03—0,1%. В рыбных остатках отмечаются также заметные концентрации никеля и серебра. Крайне скудная информация не позволяет сегодня с определенностью обсуждать вопрос о распределении масс костных остатков рыб на дне океана. Не исключено, что рыбные остатки могут накапливаться в некоторых впадинах океанского дна, где темпы размножения огромных масс рыб значительно превышают их естественную убыль. Однако, если такие накопления и существуют, их объемы, очевидно, весьма ограничены, и, вероятнее всего, они встречаются в относительно мелководных частях океана, возможно на континентальных шельфах.

Другие минералы

Цеолиты — довольно часто встречаются на дне океана, причем в некоторых разностях этих минералов иногда отмечаются повышенные концентрации ряда металлов, в частности германия (Wardani, 1959). Однако о накоплениях такого рода цеолитов и их распределении на океанском дне известно очень мало.

Филлипсит — наиболее распространенный минерал некоторых пелагических глин; в отдельных случаях количества этого минерала достигают 50% от всего глинистого осадка (Bramlette, 1961). И хотя кристаллы филлипсита особенно развиты в весьма отдаленных от континентов областях океана, например в южных частях центральных областей Тихого океана или в центральных областях Индийского океана, все же не существует, очевидно, отчетливой связи между типом осадка и наличием этого минерала. Ассоциация филлипсита с красными глинами, по-видимому, обусловлена низкими скоростями образования глинистых осадков. В табл. 17 приведен химический состав кристаллов филлипсита, поднятых с глубины 4800 *м*, примерно в 600 *км* к северу от Таити. Меррей и Ренард (Murray, Renard, 1891) указывают на непременную связь филлипсита с вулканическими частицами. Это дает им основание считать, что филлипсит и другие цеолиты образуются в результате переосаждения химических компонентов, поступивших в раствор при выветривании вулканических обломков. Подобный процесс перераспределения происходит в верхних частях и на поверхности осадков. Размеры образующихся кристаллов филлипсита редко превышают 0,01 *мм* в диаметре. Нередко в них наблюдается повторное двойникование.

Палагонит — конечный продукт выветривания и гидратации базальтовых вулканических стекол; широко распространен в областях развития красных глин. Нередко ядра марганцевых конкреций сложены обломками палагонитового состава. Как видно из табл. 17, филлипситовые и палагонитовые осадки характеризуются повышенными содержаниями калия. Обсуждаемые в этом разделе минералы пока еще не представляют значительного промышленного интереса, и самих по себе их в настоящее время еще невыгодно добывать с тех огромных глубин океана, где они найдены. Однако их целесообразно получать как побочные продукты при извлечении марганцевых конкреций и других материалов глубоководных участков океанского дна. В пелагических осадках нередко присутствуют космические частицы сферической формы — сферулы. В состав их обычно входят никель и железо. Однако количество этих образований столь незначительно, что крайне сомнительно рассчитывать на то, что когда-либо их станут добывать даже в виде побочных продуктов при разработке других полезных компонентов.

Таблица 17

Химический состав образцов филлипсита и палагонита, поднятых с океанского дна, в весовых %

(Murray, Renard, 1891)

	Филлипсит	Палагонит
Широта	11°20′ ю	13°28′ ю
Долгота	150°30′ з	149°30′ з
Глубина, *м*	4770	4300
SiO_2	49,9	44,7
Fe_2O_3	5,5	14,6
Al_2O_3	16,5	16,3
MnO	0,4	2,9
CaO	1,4	1,9
MgO	1,2	2,2
K_2O	5,1	4,0
Na_2O	4,6	4,5
H_2O	16,7	9,6

Красные глины

Глинистые минералы (гидратированные алюмосиликаты) в подавляющем большинстве случаев являются конечными продуктами выветривания изверженных горных пород. Как правило, такие продукты выветривания очень тонко диспергированы и, образуя тончайшую взвесь в воде, способны оставаться неопределенное время в виде суспензии. Глинистые частицы, выносимые в океан реками, практически переносятся затем в любую часть океана, проходят сквозь толщу воды и отлагаются на океанском дне. Здесь в резко окислительной обстановке происходит смешение глинистых частиц с окислами железа, в результате чего глинистые осадки приобретают характерный красный цвет. Отсюда и происходит их название — красные глины, которое так удачно применяется к огромной массе образцов пелагических глинистых осадков. Однако красный цвет часто бывает изменен включениями зерен двуокиси марганца, которые придают глине темно-бурую окраску, либо наличием примеси известковых или кремнистых илов, осветляющих красноватый цвет осадка.

Подобно большинству глин, красные глины мягки и пластичны. В естественном состоянии они обладают консистенцией густого жира, а при высыхании обычно уплотняются в твердую, плотную массу, характеризующуюся значительной строительной прочностью. Если растирать красную глину между пальцами, то создается впечатление песчанистости, что обусловлено наличием в глинистой массе зерен двуокиси марганца, космических частиц, цеолитовых

кристаллов, обломков раковин, пемзы или обломков иных пород. В некоторые области океана, например в прибрежные воды западного побережья Северной Африки или Западной Австралии, ветры приносят из внутренних пустынных районов континента огромное количество пыли. В результате донные осадки таких частей океана оказываются обогащенными в значительной степени эоловым материалом. Обломочные продукты вулканических извержений, в частности пеплы или пемза, быстро разносятся ветром и водными течениями по всей акватории океана и, таким образом, также становятся компонентами пелагических осадков. Однако в красных глинах содержание вулканических частиц диаметром более 0,1 *мм* редко превышает 1—2 весовых %. Исключение составляют лишь случаи, когда на поверхности этих осадков встречаются очень крупные (несколько сантиметров, а иногда даже метров в диаметре) обломки пемзы либо валуны, перенесенные водорослями. Выветривание пемзы и других вулканических пород, как полагает Меррей (Murray, Renard, 1891), играет важную роль в процессах глинообразования, протекающих на дне океана.

Во время экспедиционных работ океанологического судна «Челленджер» (1873—1876 гг.) был проведен ситовой анализ осадков. В табл. 18 приводятся средний состав красных глин, рассчитанный на основании анализа 60 образцов. «Минеральные» компоненты, слагающие эти осадки, представлены зернами магнетита, окислов марганца, роговой обманки, палагонита, кварца, плагиоклаза, слюды, цеолитов, космических частиц, обломков пород, циркона и турмалина. В табл. 19 дан химический состав красных глин из различных частей Тихого и Атлантического океанов.

Таблица 18

Компоненты пелагической красной глины
(Murray, Renard, 1891)

Компонент	Весовые %
Пелагические фораминиферы	4,8
Донные фораминиферы	0,6
Другие организмы	1,3
Кремнистые организмы	2,4
Минералы	5,6
Тонкие частицы, удаляемые при отмывке [1])	85,4
Сумма	100,1

[1]) Представлены главным образом алюмосиликатами, а также частицами другого состава.

Таблица 19

Химический состав красных глин различных участков дна Тихого океана, в весовых %
(Goldberg, Arrhenius, 1958)

Широта Долгота Глубина, *м*	16°36′ ю 162°43′ з 5125	12°46′ ю 143°33′ з 4380	9°17′ с 124°09′ з 4410	19°01′ с 177°19′ з 4774	27°38′ с 124°26′ з 4400	35°09′ с 157°17′ з 5600	53°01′ с 176°15′ з 3660	Среднее из 51 образца [1])	Образец из Атлантического океана [2])
SiO_2	45,8	47,0	56,0	61,3	57,5	52,8	67,0	54,5	53,3
Al_2O_3	20,5	14,7	15,9	19,5	17,8	14,8	11,4	15,9	23,7
Fe	6,2	6,2	4,6	3,5	4,6	5,7	4,0	6,7	5,1
Ti	0,78	0,36	0,38	0,43	0,49	0,44	0,33	0,6	0,6
Mg	1,8	1,9	1,7	2,4	2,4	2,2	2,3	2,0	2,1
Ca	3,3	5,9	2,0	5,8	1,2	2,1	2,9	1,4	3,6
Na	4,5	4,4	3,9	4,1	2,8	2,6	2,6	1,6	2,8
K	2,6	2,2	2,5	3,1	2,2	2,9	1,1	2,4	2,6
Sr	0,05	0,041	0,035	0,061	0,040	0,030	0,036	0,047	0,019
Ba	0,069	0,26	1,2	0,16	0,60	0,11	0,10	0,18	0,45
Mn	1,5	3,0	0,87	1,6	0,46	1,6	0,14	0,7	0,09
Ni	0,028	0,039	0,031	0,083	0,011	0,026	0,003	0,02	0,012
Cu	0,077	0,14	0,20	0,093	0,066	0,038	0,010	0,019	0,012
Co	0,031	0,024	0,011	0,031	0,009	0,009	0,001	0,01	0,008
Cr	0,006	0,014	0,004	0,005	0,010	0,008	0,006	0,008	0,037
V	0,043	0,020	0,012	0,025	0,031	0,021	0,014	0,024	0,018
Pb	0,017	0,021	0,012	0,008	—	0,010	0,012	0,007	0,008
Mo	0,0065	0,0008	0,0017	0,011	0,037	—	—	—	—
Zr	0,021	0,013	0,012	0,017	0,018	0,023	0,010	—	0,03
Y	0,016	0,039	0,013	0,0038	0,005	0,017	0,002	—	—
Sc	0,0018	0,0044	0,0037	0,0040	0,0022	0,0028	0,0020	—	—

[1]) Sverdrup et al., 1942.
[2]) Correns, 1939.

Несмотря на то что красная глина по своему составу не представляет особого практического интереса, такого рода осадки могли бы найти применение в производстве различных изделий из глины, а в очень отдаленном будущем как источник различных металлов. Если среднее содержание Al_2O_3 в красных глинах около 15%, то в некоторых образцах оно превышает 25%. Подобные разности красных глин близки по содержанию глинозема к тем глинистым породам континентов, которые рассматриваются как сырье для получения алюминия. Концентрации меди, никеля, кобальта, ванадия, свинца, циркония и ряда редкоземельных элементов меняются от нескольких сотых до нескольких десятых процента. В некоторых красных глинах содержание меди достигает 0,20%. В работе Голдберга и Аррениуса (Goldberg, Arrhenius, 1958) приведены аналитические определения примерно 26 элементов в красных глинах из различных районов Тихого океана. В общем данные этих определений показывают, что высокое содержание меди, никеля, кобальта и других металлов коррелируется с относительно значительными количествами марганца. Таким образом, можно с уверенностью полагать, что эти малые элементы ассоциируются главным образом с марганцевыми зернами, повсеместно рассеянными в красных глинах. Если когда-либо будет сконструирована установка для отсеивания мелких частиц, сложенных двуокисью марганца (средний их диаметр около 0,1 *мм*), от красной глины, то остающийся на сите материал, по-видимому, окажется экономически ценной марганцевой рудой. Принимая, что содержание марганца в этих глинах около 1—2%, обогащение следует проводить с коэффициентом концентрации примерно 25. С экономической точки зрения недостатком такого процесса является то, что для получения 1 *т* концентрата со дна моря необходимо поднять 25 *т* исходной красной глины. Поэтому до тех пор, пока не будут созданы методы сепарации марганцевой руды на дне моря, нет серьезных оснований считать красную глину экономически рентабельным сырьем для получения марганцевых зерен и ассоциирующих с ними металлов. Однако в случае разработки красных глин как сырья для получения алюминия либо для производства строительных материалов имеет смысл извлекать марганцевые зерна в качестве побочного продукта.

Но вполне естественно, что, как бы ни сложились обстоятельства, связанные с разработкой красных глин, в первую очередь начнется добыча осадков с наивысшим содержанием полезных компонентов, при прочих равных условиях. В некоторых красных глинах содержание марганцевых зерен достигает 5%; вполне возможно, что в тех участках океана, где еще не проводилось опробование осадков, содержание этих компонентов окажется существенно более высоким. Низкая стоимость транспортировки осадков

Таблица 20

Количества и скорости накопления различных элементов в красных глинах [1]

Элемент	Содержание [2]), весовые %	Общее количество, 10^{12} *т*	Скорость накопления, млн. *т/год*	Мировое потребление [3]), млн. *т/год*	Отношение общего количества к мировому потреблению, 1×10^6	Отношение скорости накопления к мировому потреблению	Мировые запасы на 1958 г. [4]), млн. *т*	Отношение общего количества к мировым запасам, 1×10^3
Al	9,2	920,0	46,0	4,72	200,0	10	570	1620
Mn	1,25	125,0	6,3	6,7	19,0	1	320	390
Ti	0,73	73,0	3,7	1,3	56,0	3	140	520
V	0,045	4,5	0,23	0,008	550,0	28	н.д. [5])	—
Fe	6,5	650,0	32,5	262,5 [6])	2,5	0,1	1350	480
Co	0,016	1,6	0,08	0,015	110,0	5	1,6	1000
Ni	0,032	3,2	0,16	0,36	8,9	0,5	13,5	220
Cu	0,074	7,4	0,37	4,6	1,6	0,1	150	50
Zr	0,018	1,8	0,09	0,002	900,0	45,0	н. д.	—
Pb	0,015	1,5	0,08	2,4	0,6	0,03	43	35
Mo	0,0045	0,45	0,023	0,040	11,0	0,6	3	150

[1]) Общий запас красных глин в Мировом океане принят равным 10^{16} *т*, а скорость их накопления $5 \cdot 10^8$ *т/год*.
[2]) Goldberg, Arrhenius, 1958.
[3]) Заимствовано из «Encyclopaedia Britannica Book of the Year», 1963.
[4]) McIlhenny, Ballard, 1963.
[5]) Нет данных.
[6]) Исходное железо.

с океанского дна на поверхность — в береговых водах США не более 1 долл. за 1 *т* красной глины — сделает экономически заманчивым разработку красных глин при содержании в них марганцевых зерен, равном 10%. Необходимое условие при этом создание способов, позволяющих эффективно отделять марганцевые зерна от заключающей их глины.

Примерно половина площади дна (70 млн. *км*^{2}) Тихого океана покрыта красными глинами. Эти осадки преобладают в северной части и в южных областях центральной части Тихого океана. В Атлантическом и Индийском океанах красные глины занимают 25% площади дна, или 102,2 млн. *км*^{2}. При средней мощности этих осадков около 200 *м* (Revelle et al., 1955) общие количества красных глин на дне океана оцениваются примерно в 10^{16} *т*. При средней скорости формирования этих осадков — 5 *мм* за 1000 лет — годовой темп накопления красных глин составляет около $5 \cdot 10^8$ *т*. В табл. 20 приведены данные о количествах различных элементов, содержащихся в красных глинах океана, а также скорости их годового накопления в этих осадках.

МАРГАНЦЕВЫЕ КОНКРЕЦИИ

Одним из самых замечательных открытий, сделанных экспедицией «Челленджер» во время рейса 1873—1876 гг., было обнаружение на дне океанов большого количества черных гидратированных конкреций двуокиси марганца. В начале этого столетия сотрудник Гарвардского университета Александр Агассиц поднимал такие конкреции почти на каждой станции в глубоководных областях восточной части Тихого океана в течение ряда океанографических экспедиций. Марганцевые конкреции и корки являются одной из форм пелагической седиментации. Однако в общем балансе океанских осадков они имеют подчиненное значение в связи с их относительно малым количеством. С экономической точки зрения марганцевые конкреции являются важнейшими глубоководными осадками океана.

Формы нахождения железо-марганцевых окислов на дне океана

Окислы марганца и железа образуют на океанском дне зерна, стяжения, плиты и корки, обычно покрывающие выходы коренных пород. Они импрегнируют пористые образования, а также замещают и выполняют обломки кораллов и органогенных частиц. Мелкие зерна диаметром 0,5 *мм*, сложенные двуокисью марганца, являются почти постоянными компонентами красных глин и довольно часто

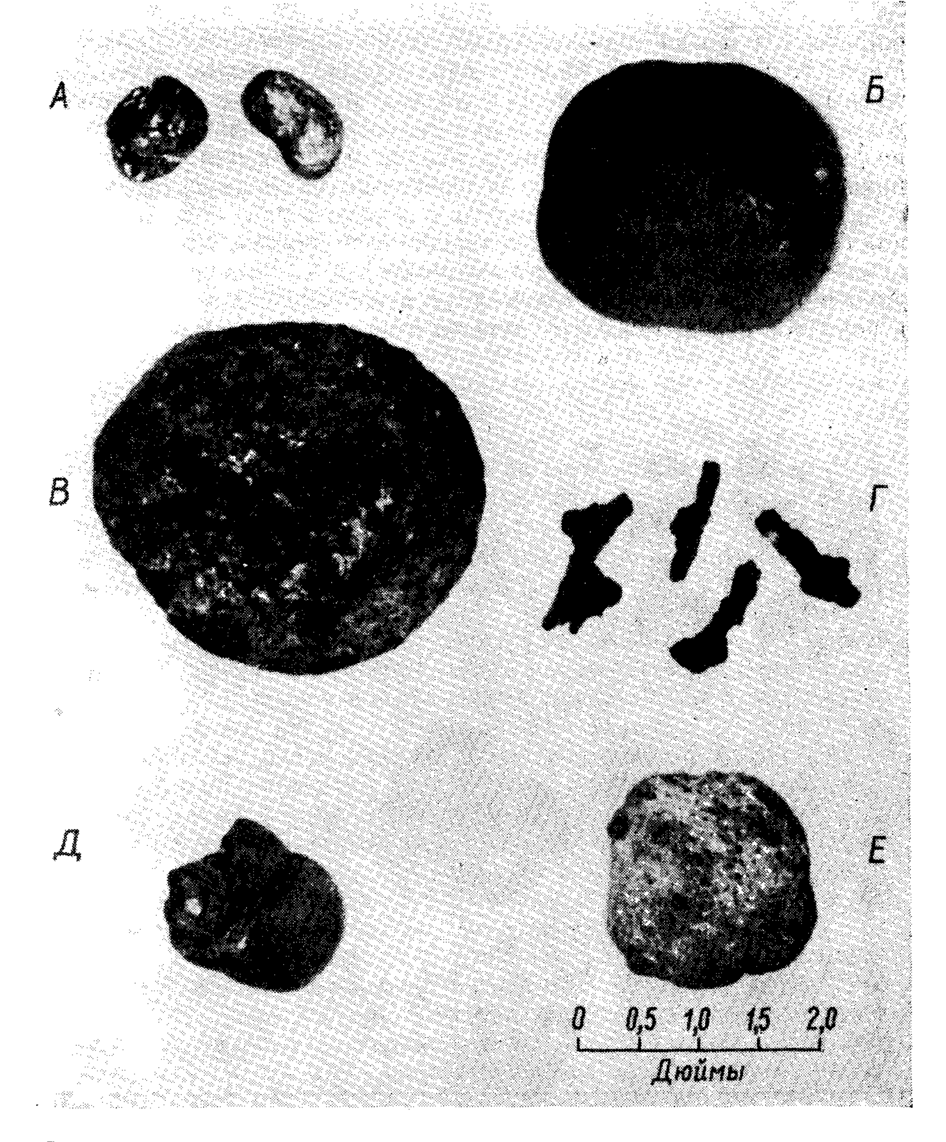


Рис. 38. Марганцевые конкреции Атлантического океана.

Подняты на станциях с координатами: *А* — 30° с. ш., 76° з. д., глубина 2645 *м*; *Б* — 30°51′ с. ш., 78°27′ з. д., глубина 732 *м*; *В* — 29°17′ с. ш., 57°23′ з. д., глубина 5840 *м*; *Г* — 32°13′ с. ш., 69°06′ з. д., глубина 5290 *м*; *Д* — 20°24′ с. ш., 66°24′ з. д., глубина 5520 *м*; *Е* — 49°21′ с. ш., 47°45′ з. д., глубина 4840 *м*.

встречаются среди органогенных илов пелагических областей Мирового океана. Скалы на дне океана нередко оказываются покрытыми коркой окислов марганца и железа, толщина которой иногда достигает 10—15 *см*. Окислы марганца часто покрывают попавшие на дно обломки пород, например валуны гранита или песчаника, принесенные айсбергами либо водорослями. Осколки артиллерийских снарядов, извлекаемые иногда с морского дна, покрыты коркой окислов марганца и железа толщиной несколько миллиметров, причем накопление этих железо-марганцевых соединений происходило в течение всего нескольких десятков лет. Обломки пемзы и кораллов нередко бывают покрыты и импрегнированы минерала-

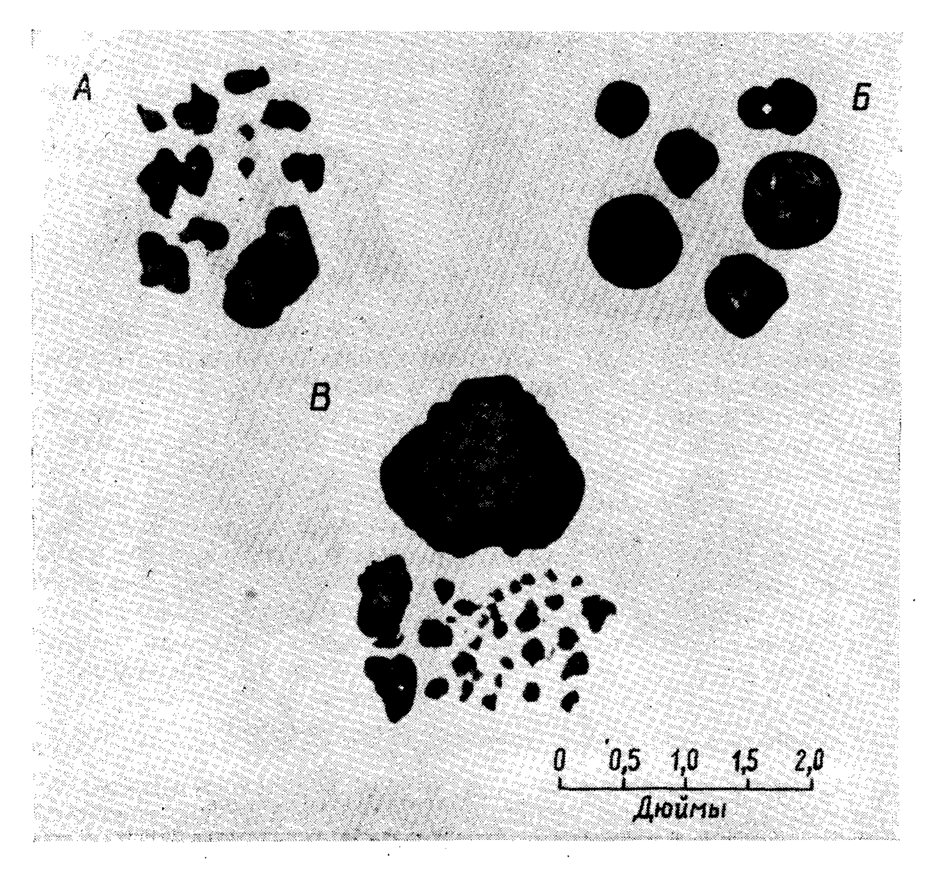


Рис. 39. Марганцевые конкреции Индийского океана.

Координаты станций: *А* — 26°54′ ю. ш., 56°04′ в. д., глубина 4855 *м*; *Б* — 29°52′ ю. ш., 62°36′ в. д., глубина 4396 *м*; *В* — 37°50′ ю. ш., 124°30′ в. д., глубина 5518 *м*.

ми, представленными окислами марганца и железа. С экономической точки зрения, учитывая при этом технические возможности добычи, конкреции являются важнейшей формой нахождения на дне океана окислов этих металлов.

Морфология конкреций

Форма марганцевых конкреций весьма разнообразна. Несмотря на то что разобщенные коллоидные частицы характеризуются тенденцией к образованию конкреций сфероидальной формы, в океане, однако, имеется немало различных факторов, которые ее изменяют. При описаниях обычно отмечают, что конкреции напоминают по форме картофелины, бугорчатые шаровидные образования, похожие на пушечные ядра, шарики, таблетки и ряд других менее определенных форм. И хотя конкреции какого-то определенного участка океана обычно близки по размерам, форме и внешнему виду, то есть обладают рядом общих черт, указывающих на их групповое сходство, примечательно также и то, что конкреции, поднятые из различных частей океана, как правило, однотипны по своим морфологическим характеристикам. На рис. 38—41 изображено несколько различных форм марганцевых конкреций.

Если конкреция обладает заметно крупным ядром, то развивающаяся по нему конкреция повторяет в процессе роста очертания этого ядра. Однако изучение поперечных разрезов многих конкреций, показанных на рис. 38—41, свидетельствует об отсутствии у них отчетливо различимых ядер. В некоторых районах Тихого океана широко развиты плитовидные конкреции. Образование стяжений такой формы можно объяснить срастанием конкреций примерно одинакового диаметра. Многочисленные плитовидные образования среди массы устилающих дно однообразных железо-марганцевых стяжений (рис. 42) обычно представлены крупными обломками пемзы, обросшими коркой двуокиси марганца.

Поднятые из моря марганцевые конкреции обычно имеют землисто-черный или буровато-коричневый цвет со всеми переходами между ними. Конкреции, характеризующиеся высоким содержанием железа, обычно красновато-бурые, а конкреции с большим содержанием марганца — синевато-черные. Поверхность подавляющего большинства конкреций тусклая, матовая. В отличие от основной массы конкреций образцы, извлеченные в районе, находящемся примерно в 400 *км* к северо-востоку от Таити и в области подводного плато Блейк, около восточного побережья Соединенных Штатов, обладают стекловатым блеском.

Твердость конкреции колеблется между 1—4 по шкале Мооса, в среднем около 3. Присутствие в конкреции относительно большо-

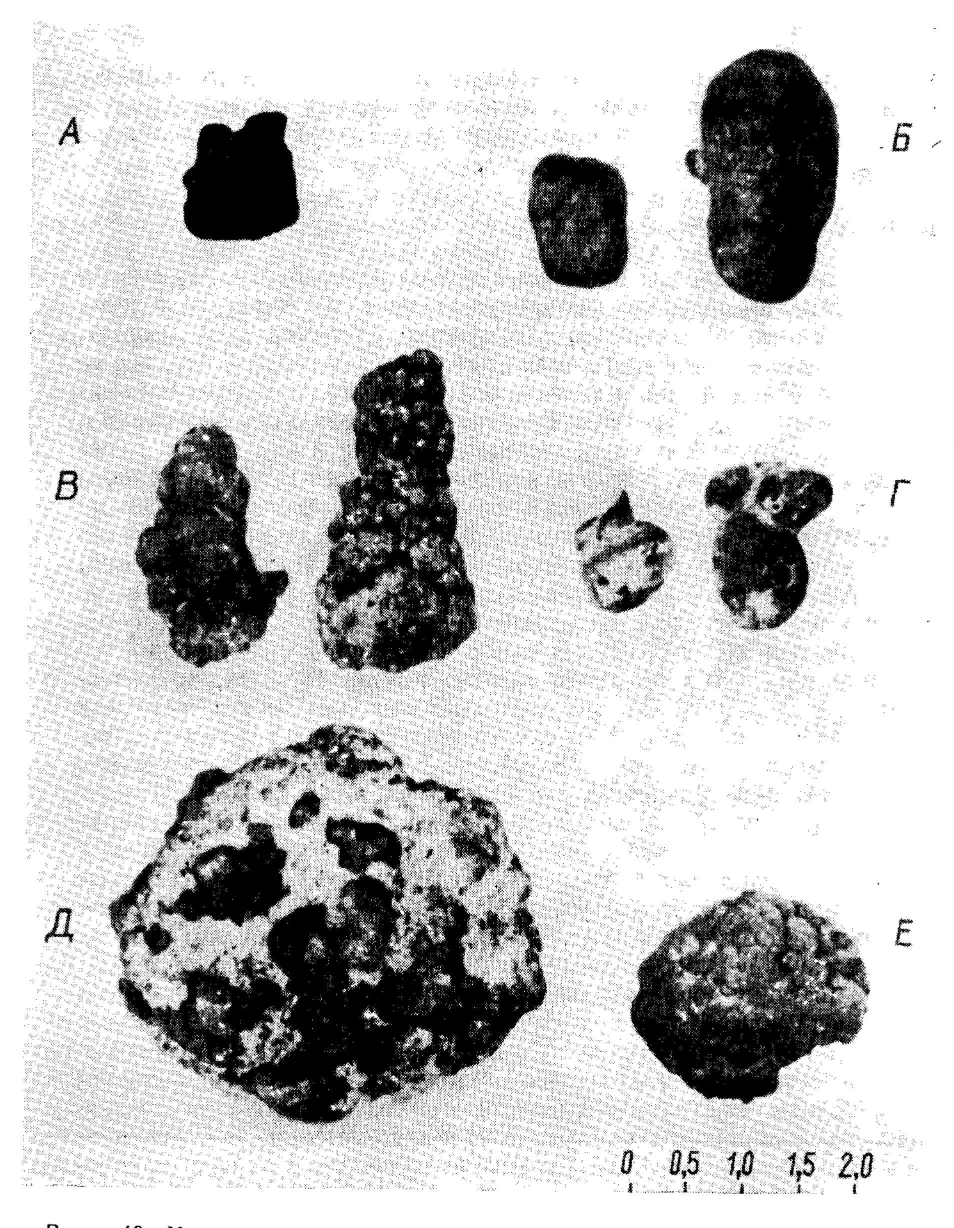


Рис. 40. Марганцевые конкреции северной части Тихого океана.

Координаты станций: *А* — 29°58′ с. ш., 125°55′ з. д., глубина 4325; *Б* — 23°17′ с. ш., 138°15′ з. д., глубина 4890 *м*; *В* — 22°30′ с. ш., 113°08′ з. д., глубина 3600 *м*; *Г* — 14°11′ с. ш., 161°08′ з д., глубииа 5652 *м*; *Д* — 9°57′ с. ш., 137°47′ з. д., глубина 4930 *м*; *Е* — 21°27′ с. ш., 126°43′ з. д., глубина 4300 *м*.

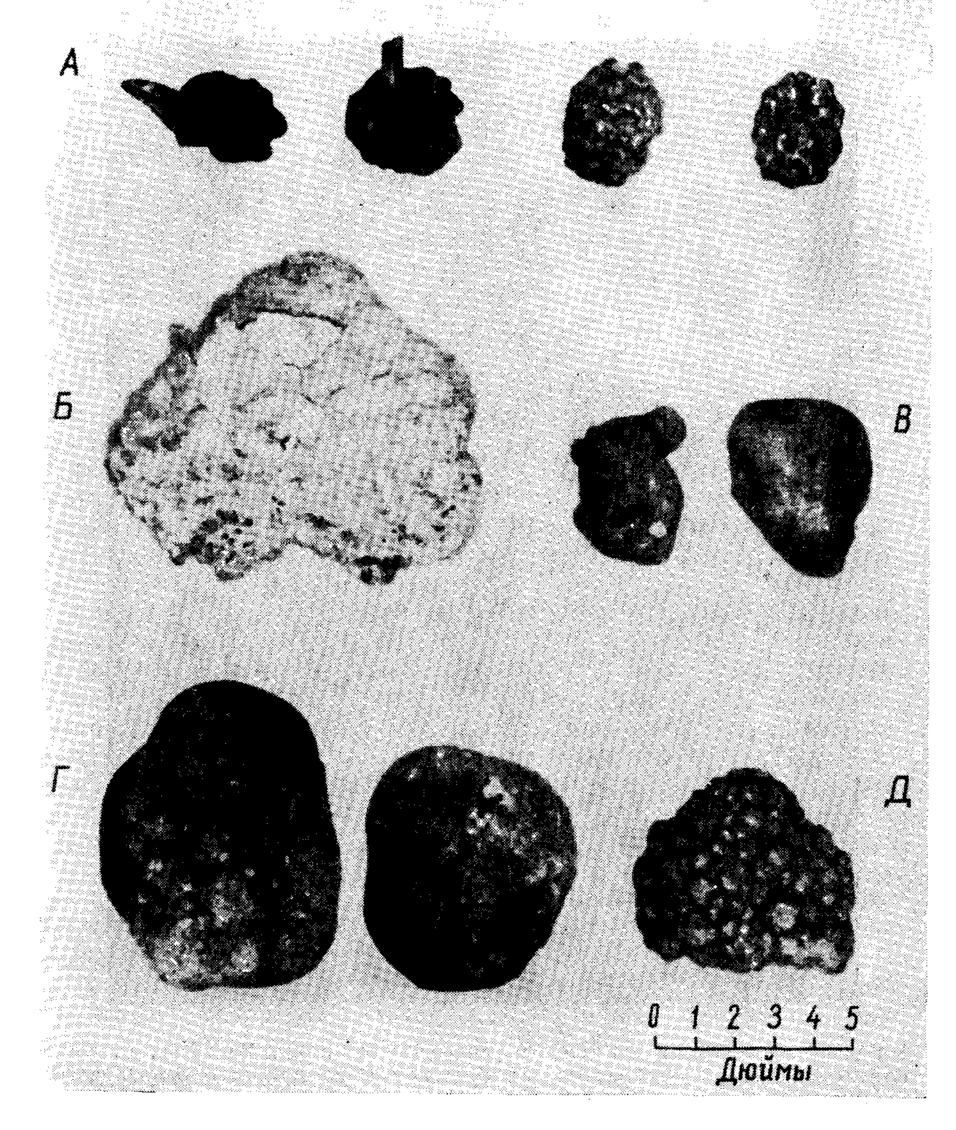


Рис. 41. Марганцевые конкреции южной части Тихого океана.

Координаты станций: *А* — 16°29′ ю. ш., 146°33′ з. д., глубина 1270 *м*; *Б* — 8°30′ ю. ш., 85°36′ з. д., глубина 4330 *м*; *В* — 9°00′ ю. ш., 171°28′ з. д., глубина 5000 *м*; *Г* — 18°55′ ю. ш., 146°23′ з. д., глубина 4460 *м*; *Д* — 41°59′ ю. ш., 102°01′ з. д., глубииа 4200 *м*.



Рис. 42. Фотография дна Тихого океана (19°48′ с. ш., 120°16′ з. д., глубина 4104 *м*). Среди железо-марганцевых конкреций примерно одинакового диаметра заметны крупные неправильной формы обломки пемзы. Они были перенесены сюда от места вулканического извержения и затем, наполнившись водой, погрузились на дно, где со временем обросли пленкой окислов марганца и железа (фото Н. Зенкевича, Институт океанологии, Москва).

го количества карбоната кальция (более 5%), играющего роль цементирующего вещества, заметно повышает их твердость и крепость. Такие конкреции с трудом поддаются дроблению. Однако при содержаниях карбоната кальция менее 2—3% конкреции, как правило, отличаются хрупкостью и легко дробятся.

Диаметр океанских конкреций изменяется в пределах 0,5—25 *см*, составляя в среднем около 3 *см*, если исключить при этом конкреции, имеющие ядра, а также разности относительно малых размеров. Эти размеры в известной мере обусловлены конструктивными особенностями пробоотборников, применяемых для извлечения конкреций. В самом деле, объект диаметром более 1 фута не пройдет в цепную ковшовую драгу с сечением входного отверстия 1 × 3 фута; и, напротив, конкреции диаметром менее 1 *см* вываливались бы через ячейки сетчатой обшивки такой драги.

На фотографиях океанского дна видно, что размеры конкрециевидных объектов достигают подчас 1,5—2 *м* в диаметре (рис. 43), однако в действительности они могут представлять собой просто валуны или выходы коренных пород, покрытые коркой двуокиси марганца.

Самая крупная из когда-либо извлекавшихся марганцевых конкреций весом 850 *кг* была найдена запутанной в телеграфном кабеле во время ремонтных работ в 500 *км* к востоку от Филиппинских островов. После отбора образцов она была сброшена обратно в море (личное сообщение Хизена). Из сохраненных конкреций наибольшая была извлечена драгированием в районе плато Блейк. Она весит 55 *кг* и, как показало изучение ее поперечного разреза, нацело сложена манганитом. На рис. 44 изображена другая крупная конкреция, названная стяжением «Горизонт». Она поднята в точке с координатами 40°14′ с. ш. и 155°05′ з. д. Эта конкреция была захвачена спутанным тросом грунтовой трубки. Конкреция весит около 45 *кг*. Внутреннее ядро ее сложено твердым цеолитом, составляющим более половины объема всей конкреции.

Известно, что при формировании слоев марганцевых конкреций происходит поглощение таких радиоактивных элементов, как радий и торий. Голдберг (Goldberg, 1961), анализируя распределение этих элементов, попытался определить возраст конкреции. Согласно его расчетам, конкреция «Горизонт» формировалась со средней скоростью, равной примерно 0,01 *мм* за 1000 лет. При таких темпах роста необходимо около 16 млн. лет, чтобы конкреция достигла современных размеров. Однако Голдберг (Goldberg, 1963в) считает, что скорость роста не является постоянной величиной и что размеры конкреций существенно не увеличивались за последние 500 тыс. лет.

Можно полагать, что в благоприятной для формирования конкреций обстановке их диаметр может достигать величин порядка нескольких метров. Однако имеющаяся на сегодня информация позволяет считать, что вероятность нахождения значительных количеств таких конкреций весьма невелика. Подавляющее большинство поднятых при помощи драгирования конкреций не превышает 8 *см* в диаметре, а толщина корок, сорванных со скальных обнажений морского дна, как правило, менее 10 *см*. Судя по фотографиям морского дна, средний диаметр конкреций находится в пределах 2—4 *см*. Плотность ряда конкреций, анализы которых

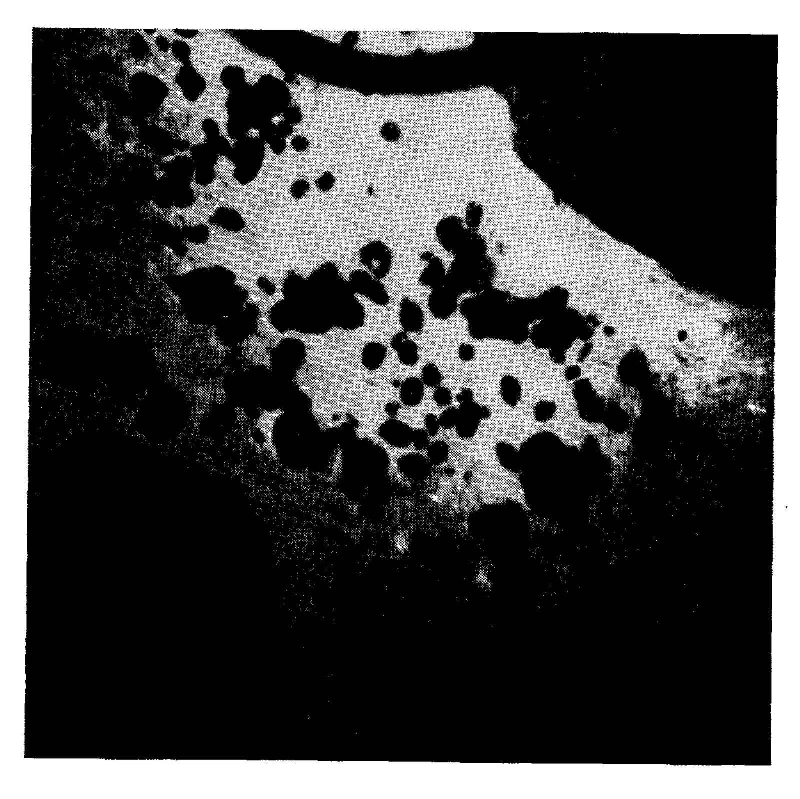


Рис. 43. Фотография диа океана на станции с координатами 42°50′ ю. ш., 125°32′ з. д., глубина 4560 *м* (фото К. Шипека, Лаборатория электроники ВМС США, Сан-Диего, Калифорния).

Видимые иа снимке образоваиия представляют собой маргаицевые конкреции и валуны либо обнажения пород, покрытые, вероятно, коркой двуокиси маргаица. Площадь заснятого участка дна около 4 × 5 футов. При условии, что объект, иаходящийся в правом верхнем углу фотографии, имеет сферические очертания, его диаметр раеи, как минимум, 6 футам. Однако столь большой размер коикреции маловероятен.

приведены в табл. 30, меняется от 2,07 до 3,07, составляя в среднем 2,49 *г/см*³. Можно с известной уверенностью полагать, что конкреции из одной из той же залежи обладают одинаковой плотностью. Однако это заключение основано на данных опробования группы конкреций, взятых из единственной залежи.

Ядра конкреций

Химическая природа конкреционных ядер, очевидно, не влияет как на осаждение окислов марганца-железа, так и на состав самой конкреции. Эти ядра могут быть представлены карбонатами, фосфатами, цеолитами, глинами и различными минеральными формами кремнезема. В сущности, ядром конкреции может быть любой твердый объект. Меррей и Ренард (Murray, Renard, 1891) пишут, что наиболее часто ядра конкреций представлены основными и кислыми силикатами, например пемзовыми и стеклянными лапиллями, как правило, глубоко измененными. Следующими по распространенности являются ядра, представленные зубами акул и других рыб, отолитами, костями китов, кремневыми и известковыми губками. В ядрах конкреций встречаются также раковинки фораминифер. Кроме того, окислы марганца накапливаются на поверхностях скальных обнажений всевозможных форм, вскрывающихся на морском дне, а также на различных предметах, сброшенных с судов в море. В разрезах многих конкреций ядра не различимы. Весьма вероятно, что коллоидные осадки или микроскопические зерна осадков сами могут служить в качестве ядер конкреций.

Во многих случаях внешняя форма конкреции определяется формой ядра. В ряде случаев конкреционные ядра не представляют собой единого тела, а состоят из нескольких частей. При расположении таких ядер тесно одно возле другого формирующиеся стяжения срастаются в единую конкрецию с несколькими выпуклостями. Поверхность таких конкреций обычно бывает покрыта разнообразными игольчатыми и сосцевидными наростами.

Помимо наличия ядер, о конкреционной природе рассматриваемых стяжений свидетельствуют также их наружный и внутренний облик, почковидное строение и криптокристаллический характер слагающего их вещества. В разрезах этих конкреций отчетливо видно концентрическое расположение слоев. Такая луковицеобразная структура, показанная на рис. 45, возникает обычно при коагуляции коллоидных частиц. Кроме того, как показал Калиненко (1949), подобное строение характерно для осадков двуокиси марганца, образовавшихся в результате формирующей деятельности бактерий. Концентрические слои конкреций перемежаются

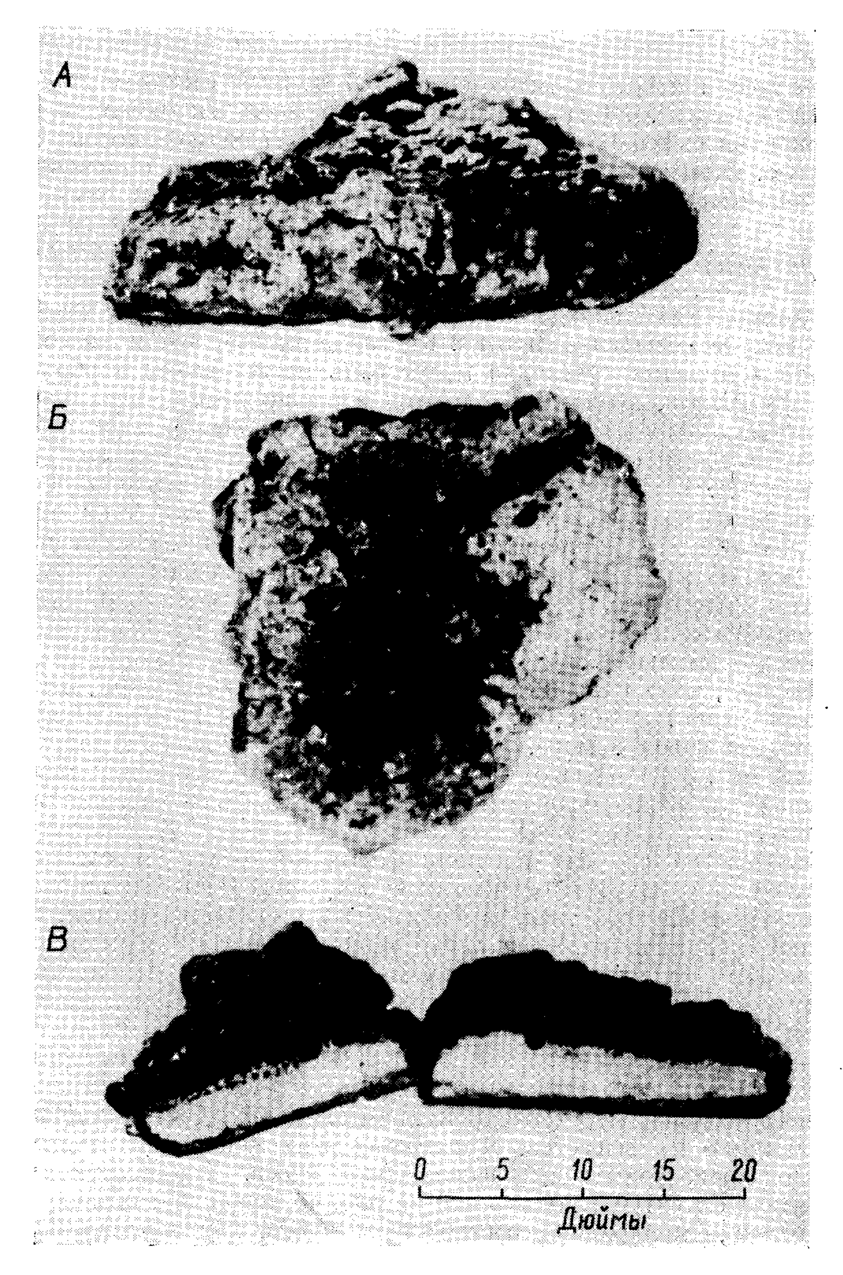


Рис. 44. Подпись к рисунку см. стр. 159.

тонкими прослойками глины и ила, толщина которых обычно менее 0,1 *мм*. Если конкрецию разбить или раздробить, то концентрические слои отделяются по прослойкам.

Отдельные концентрические слои, сложенные окислами марганца и железа, в общем заметно различаются по толщине. Это указывает на меняющуюся скорость формирования конкреций, на прерывистые периоды роста и на значительные изменения темпов накопления ассоциирующих с ними осадков. При больших увеличениях (см. рис. 46) можно различить концентрически-слоистое строение оболочки, напоминающее оолитовую структуру континентальных вадовых образований.

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ

Марганцевые конкреции той или иной формы встречаются во всех типах океанских осадков, формирующихся в окислительных условиях. Так, зерна двуокиси марганца являются весьма распространенными компонентами терригенных осадков, накапливающихся близ континентов. При этом следует указать, что терригенные осадки, как правило, формируются со значительно большими скоростями, нежели конкреции. В результате как только конкреция оказывается погребенной донными осадками, прекращается ее рост, обусловленный процессами соединения коллоидных частиц. Таким образом, конкреции будут вырастать до значительных размеров в тех участках морского дна, где скорость формирования ассоциирующих с ними осадков меньше, чем скорость формирования конкреций, либо в тех местах, где конкреции могут при помощи каких-то посторонних агентов оставаться на поверхности ассоциирующих с ними осадков.

Ассоциирующие осадки

Большое количество сведений, касающихся накоплений марганцевых конкреций на дне океана, можно найти в отчетах экспедиции «Челленджера» (Murray, Renard, 1891) и «Альбатроса» (Agassiz, 1901, 1906; Murray, Lee, 1909). Эти труды содержат описания проб донных осадков, таблицы и карты распространения. Анализ

Рис. 44. Фотографии конкреции «Горизонт».

А — вид сбоку; *Б* — вид снизу; *В* — конкреция в разрезе. Белое вещество, слагающее внутреннюю часть конкреции, представлено преимущественно филлипситом. Толщина нижнего, подошвенного слоя конкреции, сложенного манганитом (*В*), равна 5 *мм*, а толщина верхнего слоя около 16 *см*.

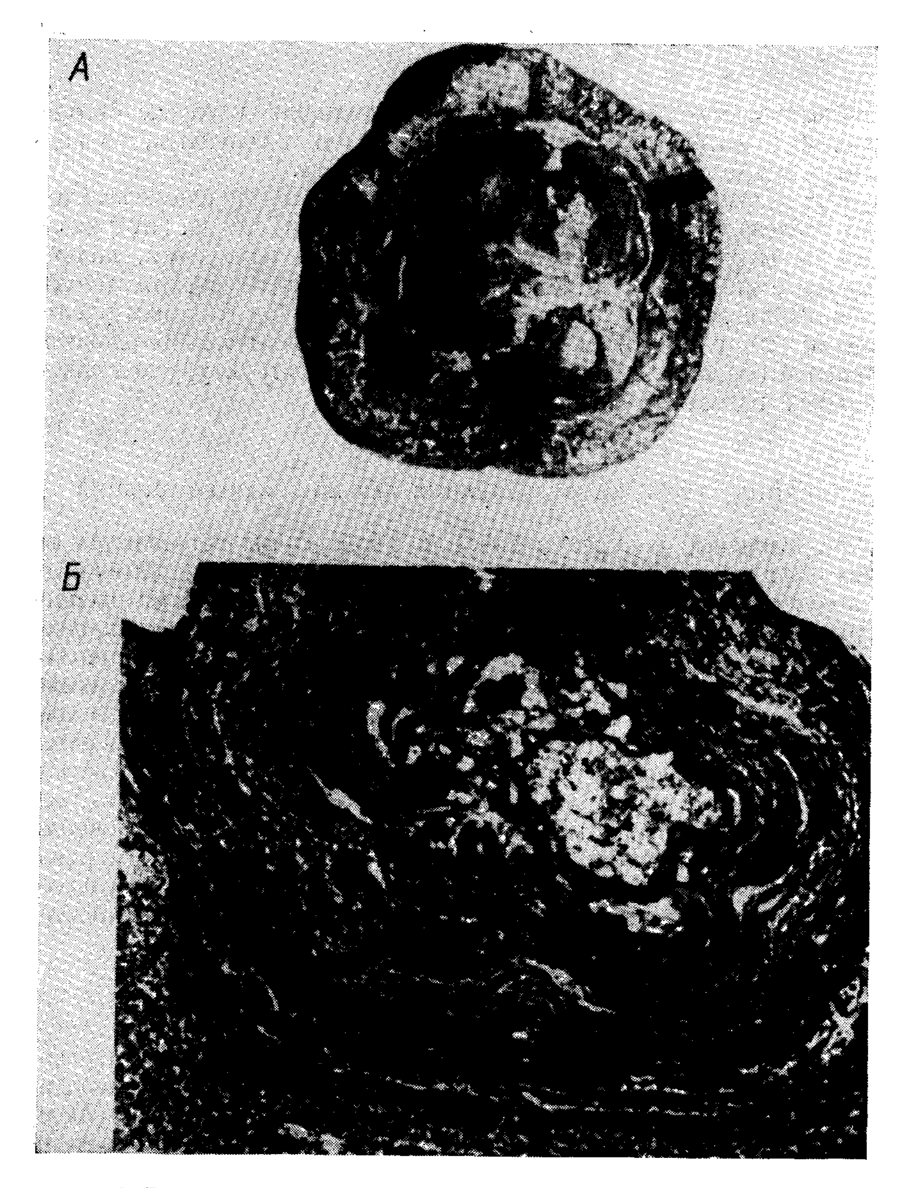


Рис. 45. Разрез марганцевой конкреции, поднятой на станции с координатами 20° 24′ с. ш., 66°24′ з. д., глубина 5520 *м*, Атлантический океан, к северу от Пуэрто-Рико.

Во многих случаях конкреции состоят из двух частей — наружных слоев, сложенных неплотным, рыхлым веществом, и более плотного, крепкого ядра. *А* — наружные слои частично сколоты; *Б* — хорошо видна концентрически-слоистая структура роста, напоминающая луковицу в разрезе (четырехкратное увеличение). Эта особенность строения характерна для всех океанских марганцевых конкреций.

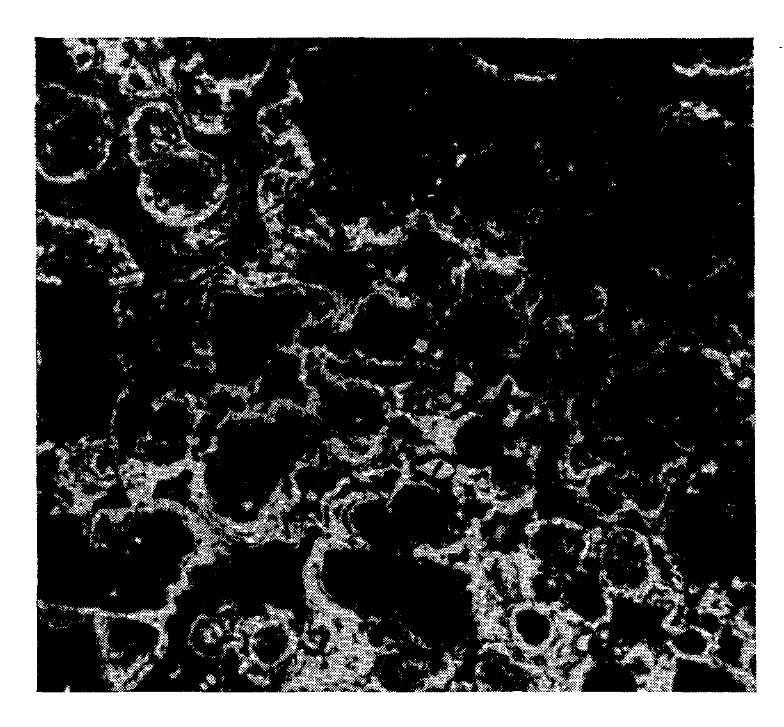


Рис. 46. Микрофотография полированной поверхности участка слоя конкреции, показанной на рис. 45. Видны сферические с характерной концентрической полосчатостью образования окислов марганца — железа, развитые среди мелких обломочных зерен (увеличено в 55 раз).

таблиц позволил сделать некоторые расчеты, которые проливают свет на характер соотношений между распределением марганцевых конкреций и типами осадков, в частности были установлены некоторые особенности распределения марганцевых конкреций и зерен в пелагических осадках Тихого океана (табл. 21). Важно отметить, что в этой таблице марганцевые зерна фигурируют значительно чаще, чем конкреции, вследствие того, что на многих станциях отбирались лишь образцы осадков. Таблица также содержит данные о распределении микроконкреций марганца в осадках Атлантического океана. В целом марганцевые зерна ассоциируют с марганцевыми конкрециями относительно больших размеров. Однако обратный характер таких соотношений наблюдается далеко не всегда.

Из анализа табл. 21 следует, что тип осадка оказывает некоторое влияние на формирование конкреций. При этом существен-

Таблица 21

Распределение зерен MnO_2 и марганцевых конкреций в различных типах пелагических осадков

Тип осадка	Количество образцов	С зернами, сложенными MnO_2		С марганцевыми конкрециями	
		количество	%	количество	%
По данным экспедиции «Челленджер» [1])					
Красная глина	45	39	87	16	36
Глобигериновый ил	23	15	65	6	26
Синий ил	13	7	54	2	15
Радиоляриевый ил	7	6	86	6	86
Другие типы [2])	6	0	0	0	0
По данным экспедиции «Альбатрос» [3])					
Красная глина	17	—	—	14	82
Глобигериновый ил	34	—	—	15	44
Диатомовый ил	14	—	—	5	28
Радиоляриевый ил	3	—	—	3	100
Другие типы [4])	12	—	—	0	0
В Атлантическом океане [5])					
Красная глина	126	54	43	—	—
Глобигериновый ил	772	43	6	—	—
Синий ил	342	12	4	—	—
Птероподовый ил	40	6	15	—	—
Вулканический ил	102	1	1	—	—
Другие типы [6])	44	0	0	—	—

[1]) Только Тихий океан (Murray, Renard, 1891).

[2]) Главным образом вулканические илы. Включают только осадки, поднятые с глубины более 1830 *м*.

[3]) Все образцы относятся к юго-восточной части Тихого океана (Agassiz, 1906).

[4]) Вулканические илы, скалистый грунт, зеленый ил, синий ил.

[5]) Dietz, 1955.

[6]) Зеленый ил, коралловый ил, диатомовый ил, глубоководный красный ил, известковый песок.

ное значение имеет скорость формирования осадка и активность агентов, удерживающих конкреции на поверхности осадка в определенном участке дна. Наибольшие скопления марганцевых конкреций и зерен, как и можно было ожидать, встречаются в среде осадков, представленных красными глинами. Сущность такой ассоциации заключается в том, что скорость накопления красных глин

очень мала, порядка миллиметров либо десятых долей миллиметра за 1000 лет.

Вывод о широком развитии марганцевых конкреций в радиоляриевых илах, видимо, преждевремен и может быть объяснен лишь тем, что основан на малом числе образцов осадков этого типа.

Залежи марганцевых конкреций отмечены также в известковых илах, выстилающих дно юго-восточной котловины Тихого океана. В этой области океана удавалось поднимать марганцевые конкреции на каждой дночерпательной станции, кроме того, наблюдения над колонками осадков подавляющего большинства станций свидетельствуют о весьма высоких концентрациях конкреций. Скорость формирования известковых осадков исчисляется величинами порядка нескольких сантиметров за 1000 лет. Следовательно, скорость формирования конкреций в этой области должна быть относительно высокой, и, таким образом, их возникновение представляет собой событие недавнего геологического прошлого. Либо следует допустить другую версию, согласно которой конкреции под действием какого-то процесса оставались на поверхности ассоциирующего с ними осадка, покрывающего дно океана.

Океанские донные течения

На многих фотографиях дна океана в осадках, окружающих марганцевые конкреции, нередко наблюдаются знаки струйчатости и ряби. Это свидетельствует о существовании вблизи дна ощутимых водных течений (рис. 47). Можно считать, что водные течения определенным образом способствуют формированию марганцевых конкреций; они уносят посторонние осадки, но не противодействуют притяжению заряженных частичек окислов марганца и железа к активным поверхностям; они поставляют свежие порции марганца и железа в область формирования конкреций; кроме того, при их помощи на дне океана поддерживается окислительная атмосфера. Если же в обстановке застойных вод создается восстановительная атмосфера, то в таких условиях марганцевые конкреции, по всей вероятности, растворяются.

Океанские донные течения могут также ускорять рост конкреций, смывая отложившиеся над ними осадки. Нередко на дне океана наблюдаются знаки ряби, в непосредственном соседстве с которыми находятся марганцевые конкреции. На рис. 48 отчетливо видно сосредоточение марганцевых конкреций в ложбинах знаков волнений, однако основание стяжений располагается, по-видимому, таким образом, как если бы эти стяжения были сконцентрированы под гребнями подобных знаков.

Концентрически-слоистое строение конкреций указывает на последовательность периодов их роста, чередующихся с интервалами покоя (Chow, Patterson, 1959; Goldberg, Koide, 1958). Такой процесс можно было бы объяснить медленным движением волн осадка по океанскому дну, попеременно покрывающих и обнажающих эти конкреции. Под гребнем знака ряби рост конкреций прекращается и возобновляется заново, когда конкреции оказываются в ложбинах знаков волнений.

Скорнякова (1960) указывает на замечательную ассоциацию конкреций с участками абиссальных возвышенностей. Она отмечает, что столь тесная связь обусловлена расчлененным характером рельефа в этой зоне, где имеет место весьма медленный темп осадкообразования, а также тем, что разлагающиеся вулканические породы этой зоны могут поставлять марганец для образования конкреций.



Рис. 47. Марганцевые конкреции на дне Атлантического океана (30°37′ с. ш., 59°07′ з. д., глубина 5500 *м*, 300 миль к юго-востоку от Бермудских островов). Знаки размыва в осадках, среди которых лежат эти конкреции, указывают на существование значительных придонных течений. Заснятая площадь составляет примерно 4 × 5 футов (фото Д. Оуэна, Вудсхольский океанографический институт, Вудс-Хол, Массачусетс).

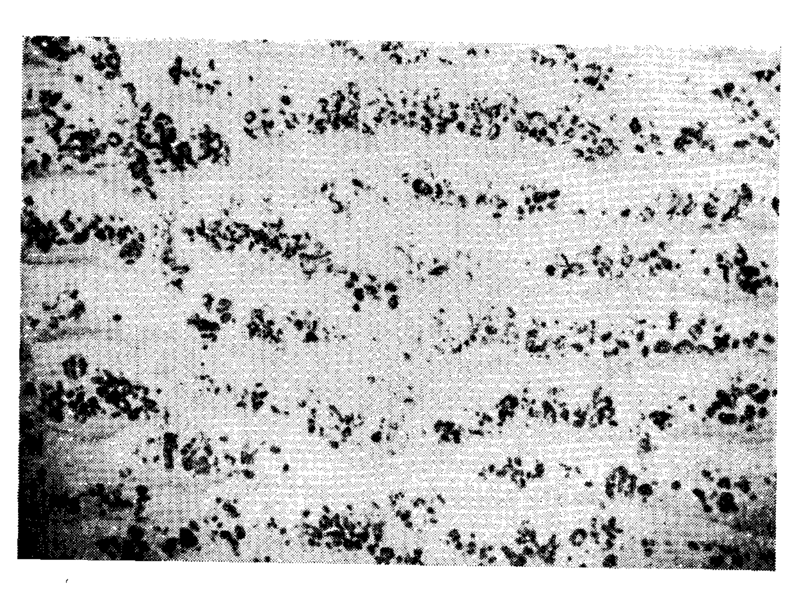


Рис. 48. Фотография дна океана (10°02′ с. ш., 165°29′ з. д., глубина 1640 *м*). Хорошо видны знаки волнений в известковых осадках. Темные объекты, концентрирующиеся во впадинках знаков волнений, представлены, по-видимому, марганцевыми конкрециями. Весьма вероятно, что конкреции накапливаются также и под гребнями знаков волнений.

Деятельность придонных животных

Другой характернейшей чертой осадков, среди которых располагаются залежи конкреций, являются следы деятельности животных. Многие исследователи описывают ряд бентосных организмов, которые бороздят, разрывают либо поедают встречающиеся на их пути глубоководные осадки, глубоко перерабатывая и изменяя их структуру и состав (Bramlette, 1961; Bruun, Wolff, 1961; Sokolova, 1959; Spärck, 1956; Зенкевич, 1961). Аррениус (Arrhenuis, 1963) описывает в своей работе колонки осадков, в которых роющие организмы почти полностью нарушили слоистую текстуру. На рис. 49 показаны характерные результаты деятельности организмов на поверхности морских донных осадков.

Особое место среди рассматриваемых обитателей морского дна занимают илоеды, которые поедают поверхностные осадки, экстрагируя часть питательных органических веществ и выделяя оставшиеся. Размеры этих животных столь значительны, что если на их пути через осадок встретятся конкреции, то, очевидно, эти конкреции будут либо сдвинуты в сторону, либо проглочены и выде-



Рис. 49. Фотография дна океана (9°00′ ю. ш., 171°28′ в. д., глубина 5000 *м*). Хорошо различимы мелкие всхолмления, углубления, борозды, фекалии и другие проявления интенсивной деятельности животных в донных осадках. Сами конкреции видны весьма неотчетливо. В связи с этим интересно отметить, что из небольшого черпака, укрепленного на ножке подводной фотографической камеры, на этой станции было извлечено около 25 конкреций. Возможно, что конкреции, концентрация которых на этом участке довольно высока, скрыты под тонким слоем осадков.

лены из организма наряду с остальными неорганическими компонентами ила. В любом случае после встречи илоедов с конкрециями положение последних несколько изменится. Кроме того, в результате такого взаимодействия конкреция, по-видимому, окажется несколько смещенной к поверхности осадков.

Ряд организмов, в частности черви, обитает в верхних 25 *см* пелагических отложений. Продвигаясь сквозь осадок, организмы при соприкосновении с основанием конкреции выталкивают последнюю. Освободившееся пространство тотчас же заполняют мягкие осадки, в результате чего конкреции движутся вверх. Прочность на смятие пелагических осадков составляет величину порядка 50 *г/см²*, что является вполне достаточным для того, чтобы выдерживать вес конкреции. Таким образом, создается обстановка, в которой нет условий для погружения конкреций в толщу осадков. Единственное, что может привести к захоронению конкреций,— это непрерывное выпадение осадков, отлагающихся как на самих конкрециях, так и вокруг. В ряде случаев, как видно на рис. 50, верхняя поверхность конкреций оказывается покрытой слоем осадков.

При изучении всех этих вопросов весьма удивительным кажется обстоятельство, каким образом конкреции, образующие залежь,

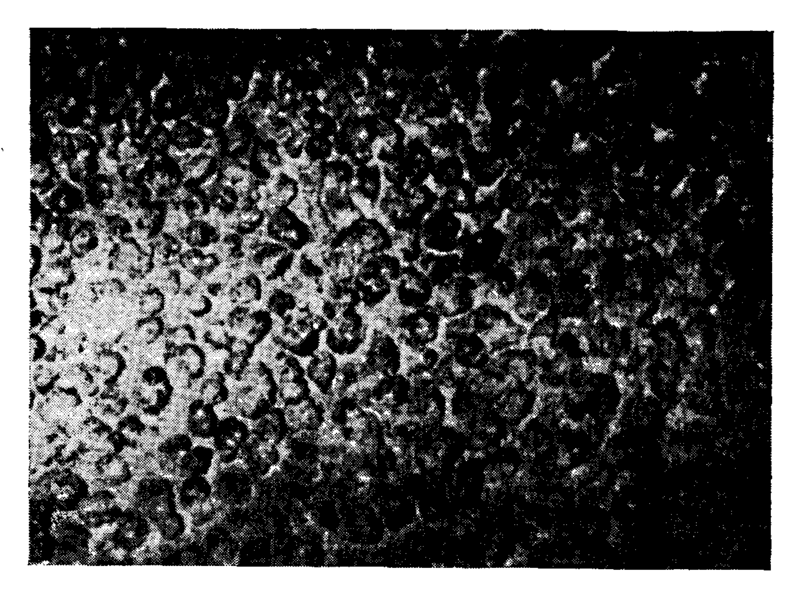


Рис. 50. Мозаика из марганцевых конкреций на дне океана (61°40′ ю. ш., 170°40′ в. д., глубина 5160 *м*, примерно в 1000 милях к югу от Новой Зеландии). Диаметр конкреций 2—8 *см*, концентрация составляет 2,5 *г/см²*. На верхней поверхности конкреций начинают уже накапливаться осадки, однако близ краев стяжений заметны также и следы размыва (фото С. Калверта, Скриппсовский институт океанографии, фото ВМФ США).

столь правильно располагаются на дне океана и достигают значительных диаметров, не срастаясь вместе и не образуя сплошной твердой корки на дне. Очевидно, разгадку этого явления следует искать в периодически прерывающемся процессе роста конкреций. При росте конкреций со скоростью 1—0,001 *мм* за 1000 лет необходимо, чтобы деятельность донных организмов была чрезвычайно активной, чтобы поддерживать соответствующее распределение конкреций на поверхности осадков.

ОБРАЗОВАНИЕ МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ

Марганец поставляется в океан главным образом реками, подводными вулканическими извержениями, подводными морскими минеральными источниками, а также в результате разложения на дне океана обнажающихся изверженных пород и различных обломков. Дж. Меррей считал, что наиболее важным источником марганца конкреций является подводное разложение богатых

марганцем вулканических эруптивных образований основного состава. Поскольку такие продукты извержений могут быть перекрыты осадками, Меррей и Ренард (Murray, Renard, 1891) предположили, что ионы марганца способны диффундировать к поверхности осадка через поровые воды покрывающих отложений. Эти взгляды не разделяются Голдбергом и Аррениусом (Goldberg, Arrhenius, 1958), которые считают, что реки и разнообразные источники поставляют в океан значительные количества марганца и железа, вполне достаточные для объяснения больших масс этих металлов, заключенных в морской воде и в донных осадках. Самым вероятным все же представляется комбинированное участие всех перечисленных выше факторов в накоплении марганца в океанских осадках. Однако в некоторых областях поступление марганца и железа связано преимущественно с одним определенным процессом. Например, близ юго-восточного побережья Японии в вулканической зоне Фудзи подводные источники поставляют в океан богатые марганцем растворы (Nino, 1959). В этом районе на дне моря под 100-метровой толщей воды располагаются марганцевые конкреции и корки, отличающиеся высокой плотностью, что, очевидно, является результатом быстрого осаждения марганца из вод источников при их поступлении в окислительную обстановку океана. В настоящее время океанографы связывают поступления марганца и железа в океан главным образом с растворением изверженных пород, протекающим как на суше, так и на океанском дне. Имеются различия в теориях, рассматривающих поведение марганца и железа, начиная с момента перехода их в раствор до времени их фиксации в нерастворимой форме в марганцевых конкрециях. В основе некоторых из этих теорий лежат экспериментальные данные. Следует отметить, что большинство гипотез, высказанных до 1958 г., представляли собой в большей или меньшей мере умозрительные заключения, основанные на наблюдениях физического строения и данных валового химического состава самих марганцевых конкреций либо схожих с ними по внешнему виду образований, встречающихся на материках. И хотя в прежних представлениях учитывались некоторые экспериментальные данные (Murray, Irvine, 1894; H. Pettersson, 1945), однако результаты этих экспериментов использовались главным образом для опровержения ранее выдвинутых теорий.

Меррей и Ренард (Murray, Renard, 1891), объясняя образование марганцевых конкреций на дне океана, полагали, что воды, содержащие карбонаты и сульфаты, при взаимодействии с породами морского дна выщелачивают из них марганец, как правило, в бикарбонатной форме. Однако при наличии кислорода, растворенного в морской воде, бикарбонатные соединения марганца преобразуются в коллоидную перекись марганца, находящуюся в морской воде в виде суспензии, которая затем гидратируется и обладает способностью накапливаться на всякой подходящей активной твердой поверхности. Ряд геохимиков (Clarke, 1924; Rankama, Sahama, 1949) считает, что эта теория соответствует обычному геохимическому циклу марганца на континентах.

В 1941 г. Корренс (Correns, 1941) указал на возможность биологической экстракции растворенного в морской воде марганца, считая, что этот элемент поглощается фораминиферами и накапливается в раковинах этих планктонных организмов. После осаждения на дно моря обогащенные марганцем раковины растворяются, при этом происходит окисление двухвалентного иона марганца до нерастворимого четырехвалентного и последующая аккумуляция. В недавно опубликованных работах приводятся данные в поддержку теории биологического извлечения металлов из морской воды (Graham, 1959; Graham, Cooper, 1959; Ehrlich, 1963). Некоторые авторы, разделяя эти представления, указывают, что органическое вещество, находящееся в форме суспензии в морской воде, стабилизирует золи железа и марганца (Gruner, 1922). В работе Ашана (Aschan, 1932) отмечается значение гуминовых комплексов, удерживающих марганец в растворе, например в водах рек. Бактерии могут осаждать марганец из раствора, поедая органическую часть этих комплексов и окисляя марганец до четырехвалентного состояния. На континентах подобный процесс с участием бактерий протекает при осаждении марганца из пресных вод.

Кроме того, заслуживают упоминания следующие процессы, предлагавшиеся для объяснения обсуждаемых явлений: осаждение сульфида марганца с последующим окислением (Buchmann, 1890), бактериальное окисление (Буткевич, 1928; Dieulafait, 1883; Dorff, 1935), неорганическое окисление и осаждение (Boussingault, 1882; Kuenen, 1950; Murray, Renard, 1891). В 1910 г. Каспари (Caspari, 1910) высказал предположение, что образование конкреций могло происходить в результате растворения соответствующих форм кремнезема, выноса их из вулканогенных обломков и обогащения последних окислами марганца, железа и других металлов. В работе Петтерсона (H. Pettersson, 1945) дается критический обзор всех известных теорий образования окислов марганца и железа на дне океана; большинство из них автор отвергает. В свою очередь Петтерсон считает, что мелкие частицы вулканического материала, погружаясь сквозь толщу воды, могли действовать как центры притяжения и, таким образом, эффективно экстрагировали золи марганца и железа из морской воды. Хорошо известно, что такие мелкие вулканические частицы рассеиваются на значительных пространствах земного шара во время крупных вулканических извержений

ний (Menard, 1960; Richards, 1958). Так, тонкая вулканическая пыль от извержения Кракатоа, происходившего в 1883 г., еще в течение долгого времени выпадала на подавляющей части земной поверхности. Кроме того, пыль, возникшая при эрозии континентальных образований, также распределяется ветром на огромных площадях поверхности океанов (Arrhenius, 1959).

Все эти гипотезы не лишены недостатков, и основной состоит в том, что они созданы без адекватного учета как минералогии марганцевых конкреций, так и химической природы элементов, заключенных в морской воде. Кроме того, во многих гипотезах совершенно не приняты во внимание химические элементы, присутствующие, помимо марганца и железа, в этих конкрециях.

В 50-х годах были начаты фундаментальные исследования минералогического состава конкреций и природы процессов их образования (Buser, Crütter, 1956; Goldberg, 1954; Grütter, Buser, 1957; Krauskopf, 1956). Результатом этих работ явилось создание более детальных теорий формирования конкреций.

Так, Голдберг (Goldberg, 1954), объясняя наличие в конкрециях иных, помимо марганца и железа, металлов, предложил теорию, основанную на представлениях о химических поглотителях. Химикам хорошо известно действие определенных коллоидных частиц по извлечению из раствора ряда специфичных элементов (Cook, Duncan, 1952). Краускопфом было убедительно показано, с какой исключительной эффективностью извлекают некоторые поглотители определенные разновидности ионов из раствора морской воды.

Морская вода, обладая слабощелочной реакцией — pH около 8, и резко повышенным окислительно-восстановительным потенциалом вследствие наличия растворенного кислорода, представляет собой раствор, насыщенный по отношению к железу и марганцу. Производимый испарением концентрирующий эффект усиливает осаждение марганца и железа, которое, по всей вероятности, происходит в форме коллоидных частиц. Наличие в морской воде взвешенных частиц гидроокислов железа было показано в работах Купера (Cooper, 1948) и Голдберга (Goldberg, 1952), а в работах Ранкама и Сахама (Rankama, Sahama, 1950), Голдберга и Аррениуса (Goldberg, Arrhenius, 1958) наглядно продемонстрировано присутствие в морской воде частиц гидратированных окислов марганца. Обладая электрическим зарядом, эти частицы, проходя сквозь толщу морской воды, действуют как химические поглотители, извлекая из воды определенные разновидности ионов, в частности медь, ннкель, кобальт, молибден, цинк, свинец и т. д. Как отмечают Голдберг и Краускопф (Goldberg, 1954; Krauskopf, 1956), эти элементы в значительной мере недосыщают морскую воду, и, таким образом, для фиксации этих элементов в марганцевых

конкрециях должны действовать такие процессы, как химическое поглощение либо бактериальная экстракция.

Попав на дно океана, коллоиды железа и марганца переносятся придонными течениями до того момента, пока они не придут в соприкосновение с какой-то активной поверхностью, способной их удерживать. Голдберг (Goldberg, 1954) полагает, что твердые объекты, выступающие над океанским дном, действуют как превосходные электрические проводники, притягивая электрически заряженные коллоидные частицы. Необходимо показать, что металлические объекты притягивают к себе и аккумулируют окислы марганца и железа значительно интенсивнее, чем неметаллические ядра. Не исключено также, что такие твердые поверхности обладают особыми химическими свойствами, которые превращают их в весьма благоприятные места для накапливания железа и марганца. Кроме того, на поверхностях твердых объектов нередко поселяются бактерии, где они существуют, извлекая из морской воды органическое вещество и окисляя вещества, поддающиеся окислению, например ион двухвалентного марганца. Однако, если бактерии все-таки играют важную роль в образовании конкреций, все же в настоящее время не имеется еще достаточного количества прямых наблюдений, позволяющих оценить их действительное участие. Твердые же объекты могут быть предпочтительно избраны в качестве ядер только по той простой причине, что они представляют собой центры бактериальных колоний, но не в связи с их особыми химическими или электрическими свойствами. Если же удастся показать доминирующую роль бактерий в создании конкреций, то это поможет объяснить многие наблюдения, в частности концентрически-слоистое строение конкреций, относительно одинаковую толщину слоев и наличие двухвалентных ионов металлов, обычно связываемых хелатными соединениями, которые, как известно, продуцируются бактериями (Jones, 1962).

Успехи геохимии и в особенности работы Бузера и Грюттера (Buser, Grutter, 1956) позволили Голдбергу и Аррениусу (Goldberg, Arrhenius, 1958) создать относительно сложную теорию, касающуюся характера перехода марганцевого иона. Проведенные этими авторами эксперименты показывают, что более 85% марганца морской воды находится в форме истинного раствора, преимущественно в виде двухвалентного иона; остальные 15% существуют главным образом в коллоидной форме. Бузер и Грюттер, описывая минералогический состав марганцевых конкреций, отмечают, что слагающее их вещество характеризуется двухслойной структурой, в которой слои MnO_2 перемежаются с неупорядоченными слоями гидратированного $Mn(OH)_2$ и гидратированного $Fe(OH)_3$. Таким образом, основная часть марганца этих конкреций находится

в четырехвалентной форме. И хотя в морской воде не обнаружено сколь-либо значительных количеств четырехвалентного марганца, наличие накоплений соединений этого иона на поверхности раздела осадок — вода указывает на существование реакционноспособной окислительной поверхности. Принимая во внимание хорошо известные каталитические свойства окислов железа, о которых здесь уместно вспомнить, и зная, что в марганцевых конкрециях нередко содержатся значительные количества железа, можно считать, что окислы железа играют важную роль изначальной активной поверхности. Полагая, что окисление связано с каталитическими реакциями, протекающими на поверхности окислов, Голдберг и Аррениус считают, что количество осаждающегося марганца связано с продолжительностью взаимодействия этой поверхности с морской водой и со скоростью поступления окислов железа. Таким образом, при высоких темпах накопления железа произойдет замещение активных поверхностей и можно ожидать, что аккумуляция марганца также будет протекать с высокими скоростями. В областях с низкими скоростями осадкообразования и высоким содержанием растворенного кислорода в придонных водах произойдут преимущественно окисление растворенного иона двухвалентного марганца на пригодных для этого поверхностях и сопровождающая этот процесс аккумуляция окислов марганца и железа (Goldberg, Arrhenius, 1958).

Многовалентные ионы с высокими плотностями зарядов, например медь, редкоземельные элементы, цинк, свинец и т. п., значительно легче вступают в сорбционные реакции, нежели щелочные или щелочноземельные металлы (Goldschmidt, 1954). Учитывая эти особенности различных химических элементов, Голдберг и Аррениус (Goldberg, Arrhenius, 1958) полагают, что образующаяся δ-MnO_2 проявляет себя как поглотитель в отношении ионов с высокими плотностями зарядов.

Вопросы о формах нахождения различных элементов в морской воде, о тех агентах, которые могли бы переводить их из раствора в конкреции, детально обсуждаются в работе Краускопфа (Krauskopf, 1956). Автор подробно рассматривает факторы, контролирующие концентрирование около 13 металлов в морской воде, в частности Zn, Cu, Pb, Ni, Co, Mo, и делает основной вывод, что все исследованные элементы находятся в морской воде в резко недосыщенном состоянии. В той же работе Краускопф описывает ряд экспериментов по извлечению металлов из морской воды при помощи различных поглотителей, присутствующих в неодинаковых концентрациях. Им показано, что медь, цинк и свинец адсорбируются значительно энергичнее и полнее, чем другие металлы. Все испытанные этим автором адсорбенты, за исключением планктона, понижают концентрации этих трех металлов в морской воде. Что касается кобальта и никеля, то, хотя эти элементы являются двухвалентными металлами, они адсорбируются значительно слабее, чем остальные исследовавшиеся металлы. Однако и для этих двух металлов двуокись марганца, очевидно, является наилучшим адсорбентом. Выполненная Краускопфом работа показывает, что из всех испытанных адсорбентов самыми эффективными являются двуокись марганца и окись железа.

МИНЕРАЛОГИЯ МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ

Меррей и Ренард (Murray, Renard, 1891) относили марганцевые конкреции к категории загрязненных разновидностей окислов марганца, известных как вады, или болотные руды. Обычно название «вад» применяется к марганцевым образованиям, которые встречаются в виде аморфных почковидных масс. Вады представляют собой смеси окислов марганца, лимонита и обломочных минералов; в них, кроме того, отмечается присутствие небольших количеств кобальта, никеля и меди. Они родственны псиломелану, но в отличие от него являются смесями различных окислов и поэтому не могут быть рассмотрены как определенные минеральные виды.

Выполненные за последние годы работы (Buser, 1959; Buser, Grütter, 1956; Goldberg, Arrhenius, 1958; Grütter, Buser, 1957; Riley, Sinhaseni, 1958) показывают, что конкреции состоят из нескольких минералов, и поэтому было бы правильнее классифицировать их как породы. В марганцевых конкрециях, помимо обломочных минералов глинозема и кремнезема и таких минералов, как опал, гётит, рутил, анатаз, барит, нонтронит, выделяется по крайней мере три основных марганцевых минерала (Arrhenius, 1963). В конкрециях такие минералы обычно встречаются в виде тесных прорастаний кристаллов.

Тонкозернистое строение марганцевых конкреций серьезно затрудняет идентификацию минералов по данным рентгеноструктурного анализа. Тем не менее значительные усовершенствования в методах исследования, достигнутые за последние годы, позволяют сделать определенные выводы. Так, полученные рентгенограммы свидетельствуют, что два из трех основных марганцевых минералов не схожи ни с одним из известных минералов этого элемента (Goldberg, 1954). Иными словами, эти марганцевые минералы являются новыми, еще никак не названными минеральными видами. Описывая их, Бузер и Грюттер (Buser, Grütter, 1956) и Бузер (Buser, 1959) отмечают, что они обладают решеткой слоистого типа,

представленной перемежаемостью слоев упорядоченной двуокиси марганца и неупорядоченных железо-марганцевых окислов. Основные слои, построенные из Mn^{4+}, находящегося в шестерной координации с O^{2-}, разделяются 10 Å промежутком, в котором находится неупорядоченный слой, построенный из Mn^{2+}, которые координированы с водой, гидроксилом и, вероятно, другими анионами (Buser, Grütter, 1956). Такая структура близка к структуре литиофорита, а также некоторых синтетических минералов, известных как манганиты. Различные элементы, в частности Na, Ca, Sr, Cu, Cd, Co, Ni, Mo, по-видимому, могут замещать Mn или Fe в неупорядоченной фазе этой структуры. Таким образом, в связи с неупорядоченным строением этих минералов до сих пор еще не удалось достаточно точно описать их структуру (Arrhenius, 1963). В тех случаях, когда содержания железа превышают те количества, которые соответствуют манганитовой фазе этих конкреций, в них наблюдается гётит. Так, в работе Бузера (Buser, 1959) описаны конкреции с заметными количествами гётита.

Третий марганцевый минерал конкреций, по всей вероятности, идентичен синтетическому минералу, описанному как δ-MnO_2. Он является агрегатом неупорядоченно-ориентированных слоев, средний размер которых около 50—100 Å (Arrhenius, 1963). В конкрециях с малым содержанием железа δ-MnO_2, очевидно, должен быть преобладающим минералом.

К сожалению, криптокристаллическая структура окислов и сходство оптических характеристик разновидностей марганцевых минералов затрудняют их оптическое определение. Непрозрачные рудные компоненты слагают более 90% объема слоистой части конкреций. В непрозрачной манганитовой основной массе конкреций нередко наблюдаются зерна обломочных минералов, размеры которых меняются в интервале от субмикроскопических до 0,5 *мм* в диаметре; средний размер составляет примерно 0,05—0,1 *мм*. Судя по данным рентгеноструктурного анализа, вещество конкреций не имеет общей кристаллической структуры. На рентгенограммах марганцевым минералам соответствуют лишь широкие слабо различимые линии, тогда как терригенная примесь дает отчетливые линии.

Нерастворимый в соляной кислоте остаток конкреций составляет в среднем около 25% их общего веса. Он практически не содержит тяжелых металлов, характерных для растворимых частей конкреций. Нерастворимый в HCl остаток представлен преимущественно глинистыми минералами, относительно меньшими количествами кварца, апатита, битита, пироксена, роговой обманки, слюд, шпинелей, рутила, анатаза, натровых и калиевых полевых шпатов (Arrhenius, 1963; Riley, Sinhaseni, 1958). Иными словами, минеральная ассоциация, слагающая нерастворимый в HCl остаток конкреций, состоит из терригенных минералов, попавших в эти конкреции во время их роста. Однако некоторые из них, например рутил, могут быть аутигенными минералами.

Скорость формирования конкреций

Среди многих элементов, поглощаемых из морской воды осаждающимися коллоидами железа и марганца, особое место занимает радиоактивный ^{226}Ra с периодом полураспада 1600 лет. Если определить содержание этого элемента в различных слоях конкреций и подсчитать затем отношения количеств ^{226}Ra в различных слоях к количеству этого элемента в наружном слое, то таким образом удастся определить возраст этих слоев. Точность этого метода зависит от того, насколько справедливы следующие допущения: 1) скорость аккумуляции радия оставалась постоянной в течение всего времени формирования; 2) процесс роста конкреции совершался непрерывно; 3) ^{226}Ra не связан в конкреции с изначальным своим элементом ионием; 4) диагенетические процессы не изменили концентраций радия в различных слоях конкреций. Пользуясь этим методом, Петтерсон (H. Pettersson, 1943) определил, что скорость формирования одной из изучавшихся им конкреций равна около 1 *мм* за 1000 лет. В более поздней работе Буттлара и Хоутерманса (Von Buttlar, Houtermans, 1950) приведены результаты, подтверждающие измерения Петтерсона; так, для нескольких других конкреций скорости роста составили 0,6—1,3 *мм* за 1000 лет.

Голдберг и Пицциотто (Goldberg, Picciotto, 1950) отмечают, что золи, образующие марганцевые конкреции, поглощают из морской воды торий; эти авторы полагают также, что в изучаемых конкрециях радий связан с ионием — изначальным элементом ^{226}Ra, который также является радиоактивным, но с периодом полураспада 80 тыс. лет. Основываясь на сделанных допущениях, Голдберг (Goldberg, 1961в) определил, что скорости формирования конкреций составляют величины порядка 1 *мм* за 100 тыс. лет.

Однако находка на дне моря осколка артиллерийского снаряда, покрытого коркой окислов марганца и железа толщиной почти 3 *см*, позволяет говорить о скоростях накопления этих элементов существенно более высоких порядков. Поскольку тот тип снаряда, частью которого являлся поднятый осколок, применялся примерно 50 лет назад, то скорость формирования конкреции оценивается в несколько сантиметров за 100 лет (Goldberg, Arrhenius, 1958). Близ побережья Сан-Диего с глубины 200 *м* был поднят еще один снаряд времен второй мировой войны. Покрывавшая снаряд корка железо-марганцевых окислов имела толщину около 1,5 *см*, что

указывает на скорость роста, равную почти 10 *см* за 100 лет. Снаряд был найден на банке Фортимайл, где существуют резко окислительные условия, а скорость водных течений достигает нескольких морских узлов.

Из приведенных данных с очевидностью следует вывод, что в целом для Мирового океана не существует единой скорости формирования марганцевых конкреций. Скорость образования обусловлена количеством коагулирующих марганца и железа, которые обладают способностью к собирательному срастанию, а также электрическими, химическими и, вероятно, биологическими свойствами поверхности, притягивающей частички окислов марганца и железа. Поскольку обстановка в связи с этими факторами в различных частях океана различна, мы вправе ожидать, что и скорость формирования конкреций также будет изменяться от места к месту.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРАЦИЯ МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ

Существует несколько методов определения концентрации марганцевых конкреций на дне океана. Драгировка и траление дна позволяют получить лишь грубые оценки, типа «больших» или «малых» концентраций марганцевых конкреций в пределах данной площади. При драгировке одним и тем же драговым черпаком в пределах одной площади автору приходилось одновременно поднимать от нескольких фунтов до более тонны марганцевых конкреций. Эти результаты указывают на ненадежность такого способа определений концентраций конкреций. При драгировке черпак опускается на морское дно и протягивается по нему на некоторое расстояние. В таких случаях почти невозможно определить, с каким именно участком морского дна соприкасалась драга во время ее буксирования. Обычно считается, что черпак будет скользить над морским дном по крайней мере некоторую часть времени.

Для оценки концентраций марганцевых конкреций широко применяется также подводная фотография. Можно считать, что подсчеты, сделанные по фотографиям площадей, занятых марганцевыми образованиями, дают ошибку измерения относительно истинной концентрации конкреций $\pm 50\%$. При этом следует иметь в виду, что не все конкреции отчетливо различимы на подводных фотографиях, и в частности на глаз нельзя определить их мелкие разности. Кроме того, масштабы таких фотографий часто бывают искаженными и очень редко точными. Оптическая плоскость объектива камеры часто располагается под углом к морскому дну, что усложняет задачу с нахождением масштаба. Нередко формы конкреций отличаются неправильностью очертаний, что придает несколько умозрительный, отвлеченный оттенок тем подсчетам количеств конкреций, которые выполняются на основании фотографических материалов. Заметим также, что удельный вес конкреций возможно определить только при подъеме на поверхность образцов с того участка дна, который сфотографирован. Если же конкреции свалены с более верхних участков, образуя нагромождения в глубоководных частях дна, что отмечается в некоторых районах абиссальных возвышенностей, то на подводных фотографиях этот факт вряд ли можно обнаружить.

Однако, несмотря на отмеченные недостатки, подводное фотографирование представляет большую ценность для характеристики распределения и концентрации марганцевых конкреций и прежде всего потому, что съемка покрывает большую площадь поверхности дна (10—150 кв. футов для каждой фотографии), тогда как площадь захвата грейферного черпателя составляет всего лишь 0,1—3 кв. фута. Если считать, что за одно погружение камера может сделать до 1000 фотоснимков, то это означает, что будет снято примерно 100 тыс. кв. футов морского дна, или в 10^5 раз большая площадь, чем при использовании любого устройства для отбора осадков. Кроме того, в фотографиях заключена достоверная информация об обстановке на дне моря, типах осадка и водных течениях.

В настоящее время рядом исследователей создано несколько типов камер для глубоководной съемки (Edgerton, 1955; Ewing et al., 1946; Shipek, 1960). В 1947 г. Дэвид Оуэн из Океанографического института в Вудс-Холе сделал замечательную фотографию дна Атлантического океана на глубине 5500 *м*, в 530 *км* к юго-востоку от Бермудских островов. На этой фотографии (см. рис. 47) видно, что концентрация конкреций составляет около 5 *г* на 1 $см^2$ океанского дна. При этом следует иметь в виду, что количество, равное 1 *г* на 1 $см^2$, эквивалентно 2,05 фунта на 1 кв. фут, или 29 тыс. малых тонн на 1 кв. милю. После 1947 г. многие исследователи фотографировали конкреции на дне моря в самых разнообразных условиях (Dietz, 1955; Elmendorf, Heezen, 1957; Hamilton, 1956; Heezen et al., 1959; Menard, Shipek, 1958; Mero, 1962; Shipek, 1960; Зенкевич, Скорнякова, 1961). Ряд фотографий морского дна, покрытого марганцевыми конкрециями, приводится на рис. 50—60.

Если удастся установить масштаб полученной подводной фотографии, то можно подсчитать объем марганцевых конкреций, занимающих снятый участок морского дна. При расчетах условно принимается, что все конкреции имеют эллипсоидальную форму. В некоторых случаях стереопары фотографий позволяют определить величину третьего измерения для несферических конкреций. На основании образцов конкреций, поднятых с площади фотосъем-

12—572

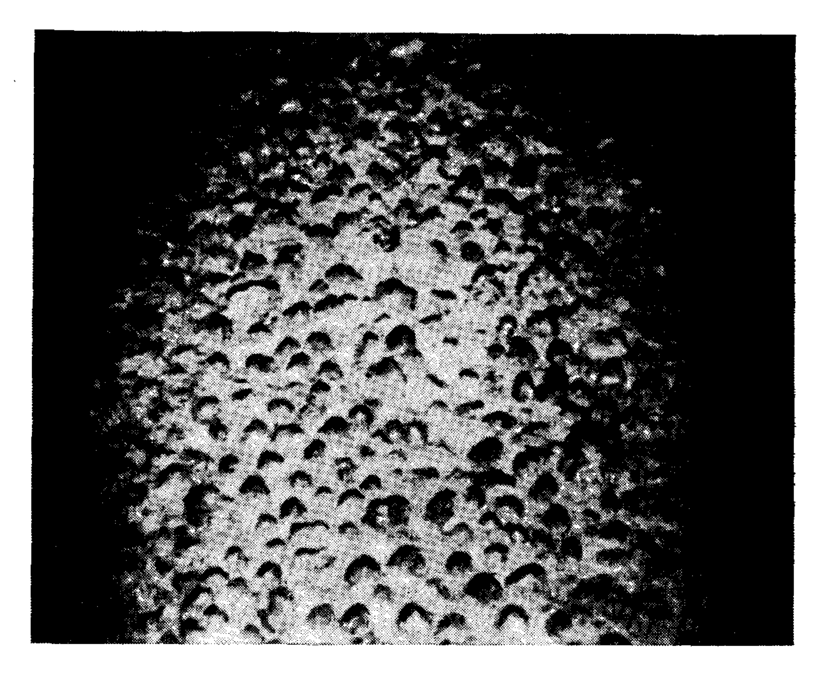


Рис. 51. Подпись к рисунку см. стр. 179

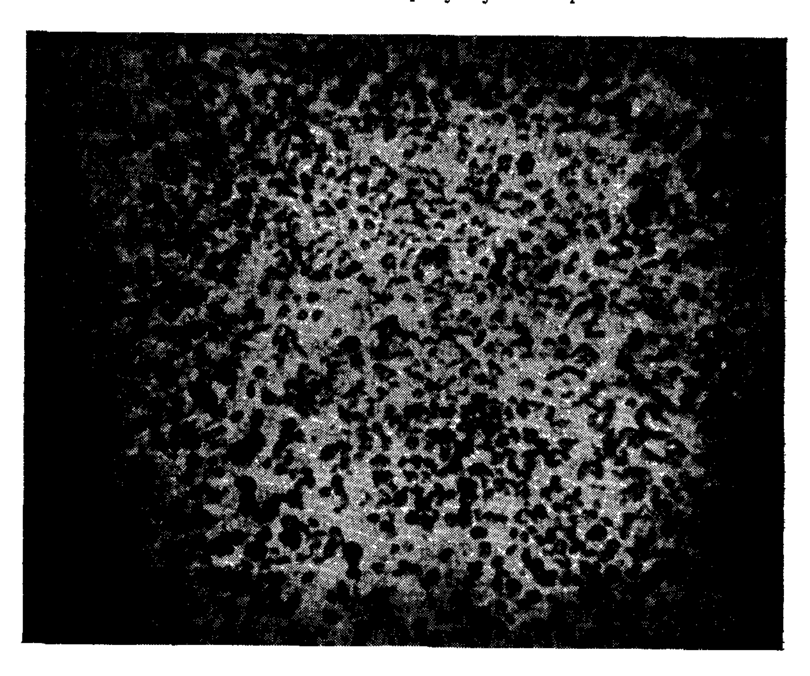


Рис. 52. Подпись к рисунку см. стр. 179

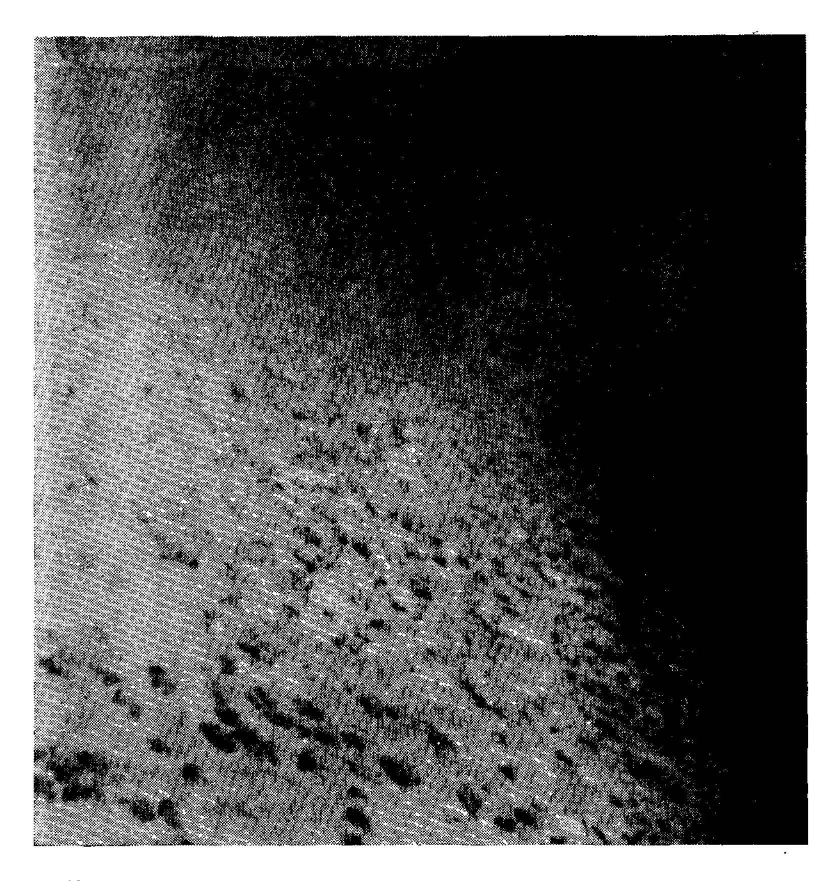


Рис. 53. Перспективная фотография океанского дна (10°25′ с. ш., 130°35′ з. д., глубина 4712 *м*). Диаметр конкреций 3—10 *см*. Конкреции лежат на глинистых радиоляриевых илах, в зоне разлома Клиппертон, Тихий океан (фото К. Шипека, Лаборатория электроники ВМФ США, Сан-Диего, Калифорния).

Рис. 51. Фотография дна океана (20°00′ с. ш., 113°57′ з. д., глубина 3778 *м*). Заснятая площадь 1,6 × 1,6 *м*, или 28 кв. футов. Концентрация конкреций примерно равна 1 *г/см*² (фото Н. Зенкевича, Институт океанологии, Москва).

Рис. 52. Марганцевые конкреции на дне океана (19°57′ с. ш., 126°06′ з. д., глубина 4545 *м*). Заснятая площадь 1,6 × 1,6 *м*, подсчитанная концентрация конкреций 1 *г/см*². Неправильная форма конкреций свидетельствует о заметном количестве пемзы в этой точке морского дна (фото Н. Зенкевича, Институт океанологии, Москва).



Рис. 54. Марганцевые конкреции на дне океана (20°38′ с. ш., 130°46′ з. д., глубина 5180 *м*). Диаметр стяжений 1—10 *см*. В центре снимка виден зуб акулы. Заметное у левого края снимка облако осадков было взмучено при ударе камеры о дно (фото С. Калверта, Скриппсовский институт океанографии, фото ВМФ США).



Рис. 55. На фотографии морского дна (21°37′ ю. ш., 147°40′ з. д., глубина 4684 *м*) отчетливо видны марганцевые конкреции диаметром 2—10 *см*. Конкреции частично (некоторые примерно наполовину) перекрыты осадками, представленными красной глиной (фото К. Шипека, Лаборатория электроники ВМФ США, Сан-Диего, Калифорния).

ки, можно подсчитать также общий вес конкреций, различимых на фотографии, а затем вычислить концентрацию конкреций на единицу площади дна. Меро (Mero, 1960a) проверял этот метод на примере фосфоритовых конкреций. С этой целью он в лабораторных условиях фотографировал положенные на сетку конкреции. На полученных снимках определялась площадь, занятая конкрециями, которая сопоставлялась с действительными концентрациями конкреций, уложенных на сетке. Разница в подсчетах составляла не более 10%. Столь хорошие результаты дают основание считать, что по подводным фотографиям можно выполнять достаточно точ-

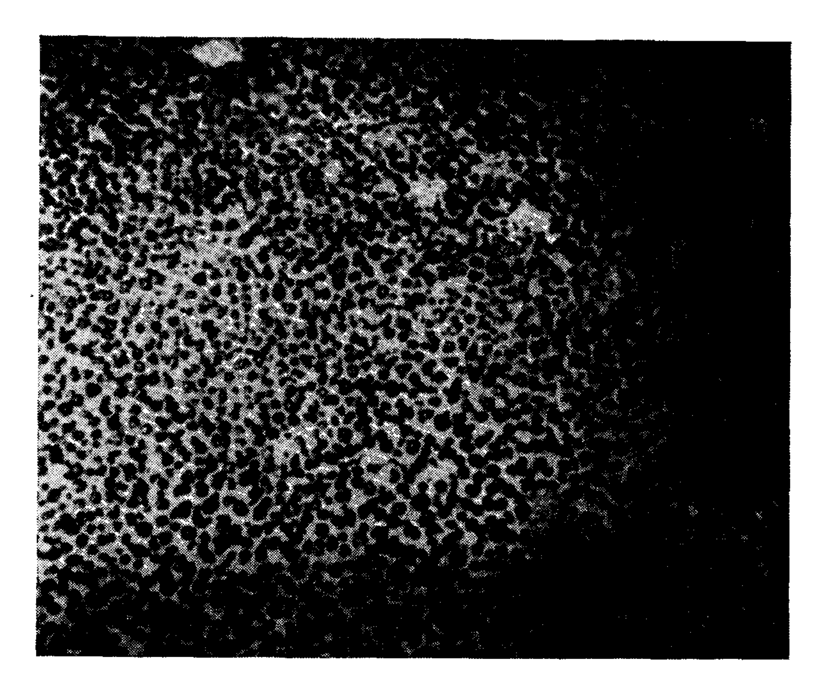


Рис. 56. На фотографии видно поразительно равномерное распределение конкреций диаметром 2—5 *см*. Концентрация конкреций составляет 1,5 *г/см*². Белые присыпки, покрывающие в отдельных местах конкреции,— это, возможно, осадки, поднятые некоторыми роющими организмами. Снимок сделан на станции с координатами 13°53′ с. ш., 150°35′ з. д., глубина 3695 *м* (фото С. Калверта, Скриппсовский институт океанографии, фото ВМФ США).

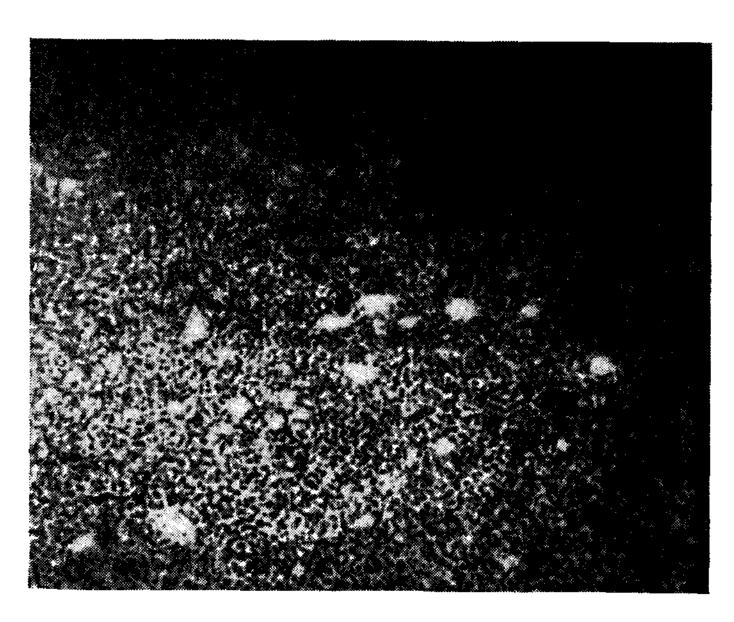
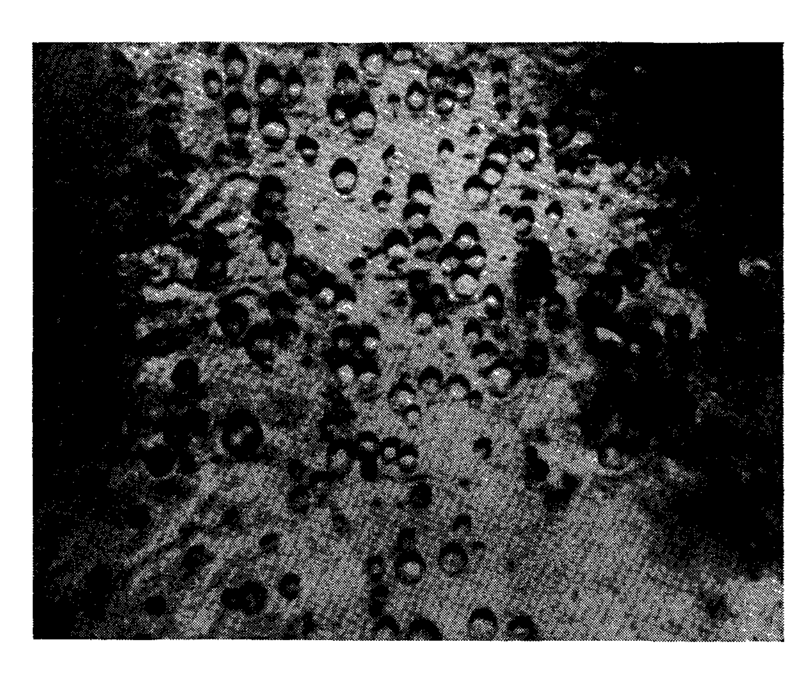


Рис. 57. Подпись к рисунку см. стр. 183



Рис. 58. Фотография дна океана в районе плато Блейк (31°03′ с. ш., 78°23′ з. д., глубина 783 *м*, примерно в 100 милях от Джэксонвилла, Флорида). На снимке видны знаки размыва тонкозернистых известковых осадков, на которых залегают конкреции диаметром 2—6 *см*; концентрация конкреций около 2 *г/см*².

Рис. 57. Фотография того же участка дна океана (см. рис. 56), снятая в 100 футах от точки, где было сделано предыдущее фото. На основании драгировок, изучения колонок донных осадков и подводных фотографий можно считать, что залежь марганцевых конкреций в этой области океана простирается по меньшей мере на несколько тысяч квадратных километров. На фотографии заснята бо́льшая площадь, чем при съемке предыдущей фотографии (рис. 56), так как камера находилась в несколько большем удалении от морского дна (фото С. Калверта, Скриппсовский институт океанографии, фото ВМФ США).



Р и с. 59. Марганцевые конкреции на дне океана (29°17′ с. ш., 57°22′ з. д., глубина 5840 *м*, примерно в 500 милях к юго-востоку от Бермудских островов) (фото Б. Хизена, Лэмонтская геологическая обсерватория, Палисейдс, Нью-Йорк).

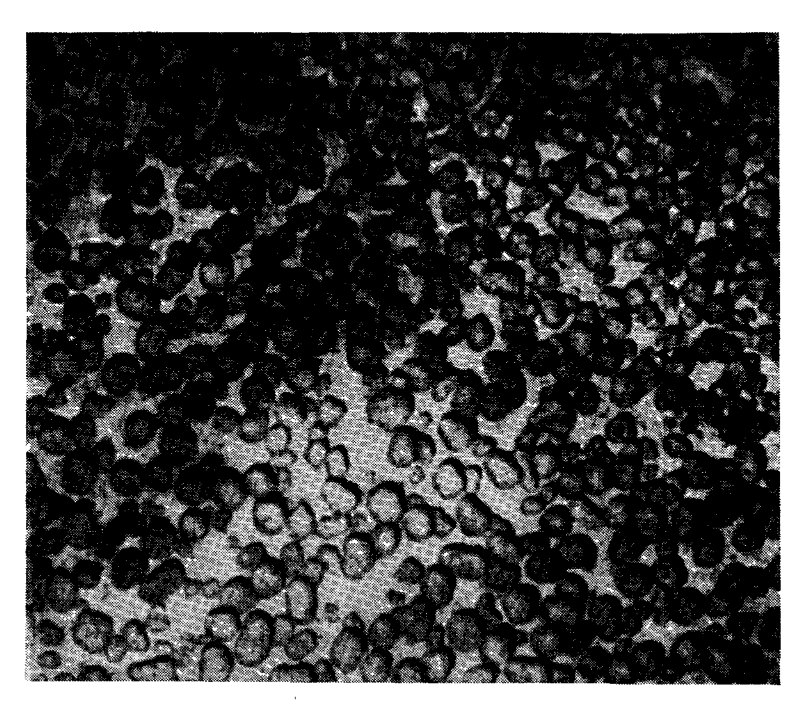
На фотографии видны следы размыва осадков, что указывает на существование даже на таких больших глубинах водных течений значительных скоростей. Концентрация конкреций на площади 24 кв. фута составляет 1,4 *г/см²*. На этой станции было сделано около 60 фотографий дна океана, которые дали интересный материал для оценки величины конкреций. Как оказалось, последняя колеблется от 0,01 примерно до 1,5 *г/см²*; концентрация конкреций меняется от одной станции к другой, образуя скопления в виде полос.

ные определения концентраций конкреций, при условии, конечно, что известен масштаб фотографии и что все конкреции заснятой площади различимы на этой фотографии.

Определение концентраций марганцевых конкреций на поверхности океанского дна

На карте Тихого океана (рис. 61) показаны станции, на которых были сделаны фотографии океанского дна. Данные о тех станциях, для которых на основании подводных фотографий подсчитывались концентрации марганцевых конкреций, сведены в табл. 22.

Помимо фотографирования и дночерпательных проб, определение концентраций конкреций проводилось также на основании



Р и с. 60. Фотография дна океана (57°59′ ю. ш., 70°44′ з. д., глубина 3860 *м*, центральная часть пролива Дрейка). Видна замечательная залежь марганцевых конкреций, плотно лежащих на поверхности осадков. Характер залегания конкреций наводит на мысль о смыве связанных с ними осадков. Диаметр конкреций 1—5 *см*, а их концентрация 1,5 *г/см²*.

изучения морфологии и количества конкреций, извлеченных с колонками донных осадков. Наиболее распространенными образцами поднимавшихся пелагических осадков являются колонки длиной 1 *м*, получаемые в результате гравитационного внедрения в грунт. В океанографических музеях мира хранится относительно крупная коллекция колонок океанских осадков. Диаметр этих колонок, как правило, около 5 *см*. Можно считать, что прямое попадание грунтовой трубки колонки в отдельную конкрецию является маловероятным событием, которое может произойти лишь в залежи с весьма высокой концентрацией конкреций. На основании вероятностно-статистических расчетов установлено, что минимальная концентрация сферических конкреций со средним диаметром около 2,0 *см*, необходимая для того, чтобы осуществился их отбор грунтовой трубкой диаметром 5 *см* с вероятностью захвата 50%,

Таблица 22

Концентрация марганцевых конкреций на дне океана по подводным фотографиям

Станция [1]	Местонахождение: широта	долгота	глубина, *м*	Средний диаметр конкреций, *см*	Площадь, занятая конкрециями, %	Концентрация конкреций, *г/см²*	Примечания
Вит. 3632	17°38′с	153°54′в	5 718	—	26	0,46	По данным Скорняковой и Зенкевича, 1961
Вит. 4359	24°01′с	162°02′в	5 573	—	52	1,90	
Вит. 4347	24°01′с	174°59′в	5 383	1—5	38	0,92	
Вит. 4362	24°04′с	160°46′в	13 950	—	80	2,2	
Вит. 4331	19°57′с	171°39′з	3 680	—	50	0,90	
Вит. 4249	24°55′с	132°18′з	4 975	—	25	0,95	
Вит. 4285	19°57′с	126°06′з	4 545	—	21	0,36	
Вит. 4279	19°40′с	120°16′з	4 104	—	38	1,00	
Вит. 4273	20°00′с	113°57′з	3 780	2—3	34	0,60	
Expl. 14b	19°46′с	114°44′з	3 440	1—5	10—40	1,0	Конкреции и породы
Expl. 14c	19°33′с	114°28′з	3 580	7	25	0,8	Равномерное распределение
Expl. 14d	19°20′с	114°12′з	3 480	1—150	20—60	1,2	Конкреции и породы
Msn 8—31	24°18′с	126°30′з	4 650	0,5—3	4	0,1	Включение одиночных конкреций
Msn 8—29	20°38′с	130°46′з	5 180	1—6	20	1,2	
Naga 6—C	24°27′с	135°17′з	4 300	0,5—130	—	—	Конкреции и пемза
Msn 8—24	13′04′с	138°59′з	4 990	0,5—15	—	—	Конкреции и пемза
Msn 8—19	9°06′с	145°18′з	5 400	6—15	15	1,2	
Msn 8—11	2°00′с	147°06′з	4 480	—	1	—	Рассеянные конкреций
Msn H	10°02′с	165°29′з	1 650	1—50	10—60	1—5	Конкреции и корки
DWP 2	10°25′с	130°35′з	4 172	20	5—10	1	
DWP 3	3°12′с	131°31′з	4 440	—	—	—	Без видимых конкреций
DWP 4	1°21′с	131°33′з	4 510	—	—	—	Без видимых конкреций
Msn 8—5	5°54′ю	149°38′з	5 100	—	—	1	Тонкий слой осадка
Msn 8—1	13°53′ю	150°35′з	3 695	2—5	65	1,5	Весьма равномерное распределение
DWP 8	21°37′ю	147°40′з	4 684	2—10	26	2,5	Menard, Shipek, 1958
DWP 9	25°57′ю	146°21′з	1 320	—	—	—	Конкреции среди знаков ряби
DWP 10	32°08′ю	140°30′з	4 770	—	23	1	Menard, Shipek, 1958
DWP 11	42°50′ю	125°32′з	4 560	1—10	46	1	Конкреции и корки
DWP 12	44°26′ю	110°40′з	3 180	—	—	—	Без видимых конкреций
Msn 6—25	54°35′ю	177°18′з	5 330	—	—	—	Включение одиночных конкреций
Msn 6—2	61°40′ю	170°40′в	5 160	2—8	80	2,5	Весьма равномерное распределение
Msn P	5°05′ю	176°25′в	5 342	—	—	—	Тонкий слой осадка
Msn S	9°00′ю	171°28′в	5 000	2—5	50	1,5	
Msn U	12°35′ю	164°21′в	4 250	—	—	0,5	Тонкий слой осадка
Msn W	14°47′ю	151°14′в	4 440	1—4	—	1,0	Тонкий слой осадка

[1]) Расшифровку названий станций в данной таблице и в последующих см. в приложении I.

Рис. 61. Карта Тихого океана с указанием расположения фотографических и грунтовых станций. На карте оконтурены также области с различными концентрациями конкреций.

1 — станция отбора колонок донных осадков; 2 — фотографические станции; 3 — дночерпательные станции; 4 — станции драгирования. Главный масштаб сохраняется вдоль осевых меридианов и параллелей в интервале ± 40°.

должна составлять около 0,22 *г* на 1 $см^2$ площади дна. При этом удельный вес конкреции принимается равным 2,4. Максимально возможная концентрация конкреций диаметром 2,0 *см* и с удельным весом 2,4 для монослойной залежи равна примерно 2,9 $г/см^2$. Рассмотрим рис. 62. Изображенная на нем диаграмма построена на допущении, что конкреционный монослой имеет случайные нарушения и что сферические конкреции располагаются на поверхности раздела осадок — вода. Исходя из этих условий подсчитана максимальная концентрация, отвечающая монослою с плотной упаковкой конкреций, и минимальная концентрация, соответствующая равномерному распределению конкреций на сетке с 5-сантиметровыми промежутками. Кривые диаграммы позволяют определить максимальную и минимальную вероятные концентрации конкреций на участке дна океана, где конкреции принятого размера должны извлекаться гравитационной грунтовой трубкой диаметром 5 *см* с вероятностью захвата по крайней мере 99%.

На карте Тихого океана (см. рис. 61), помимо станций, где проводилось фотографирование океанского дна, показаны также станции, на которых были подняты колонки донных осадков с конкрециями. Весовое содержание марганцевых конкреций на единицу площади дна Тихого океана, рассчитанное по поднятым колонкам, дано в табл. 23. В тех случаях, когда на определенном участке

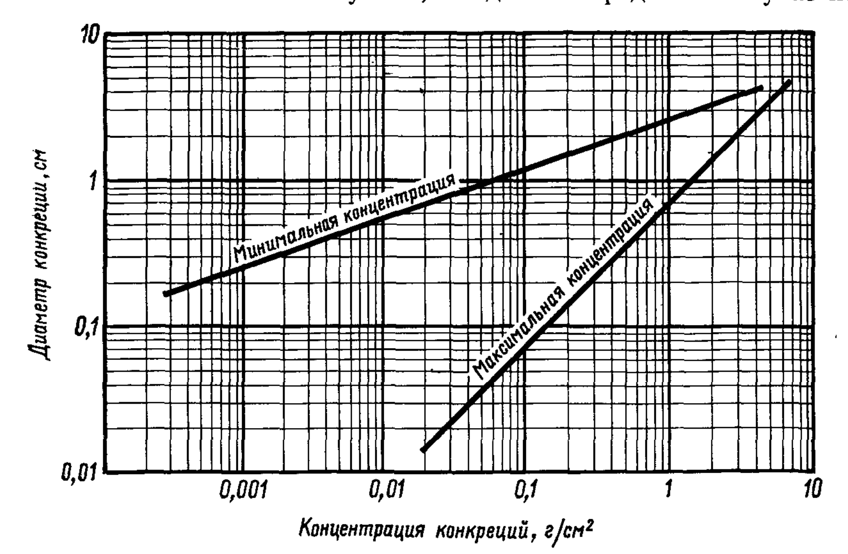


Рис. 62. Соотношение между диаметром конкреций, захватываемых грунтовыми трубками (диаметром 5 *см*), и максимальными и минимальными вероятными концентрациями конкреций на дне океана.

Таблица 23

Концентрация марганцевых конкреций в поверхностном слое донных осадков Тихого океана по колонкам грунтов

Станция	Местонахождение			Средний размер конкреции, *см*	Концентрация конкреций, *г/см²*	Тип осадка
	широта	долгота	глубина, *м*			
Восточный район						
Wig. 6	28°59′с	125°41′з	4000	0,3	0,2	Красные глины
DWHG 4	24°22′с	125°00′з	4330	1 × 2 × 3	1,4	» »
Chub. 19	7°41′с	125°37′з	4416	0,6	0,4	» »
Chub. 9	10°19′с	125°27′з	4580	0,9	0,6	» »
Chub. 3	15°00′с	125°26′з	4380	1	0,7	» »
Chub. 17	8°05′с	125°25′з	4453	1	0,7	» »
Chub. 39	8°09′с	125°02′з	4360	1	0,7	» »
Chub. 2	16°02′с	125°01′з	4354	1 × 2 × 2	1,6	» »
Chub. 1	19°00′с	121°53′з	4138	0,2	0,1	» »
Expl. 14в	19°46′с	114°44′з	3438	1,5 × 3 × 2	1,8	» »
Expl. 14d	19°20′с	114°12′з	3480	3 × 3 × 1	2,3	» »
Acap. 114	10°53′с	105°07′з	3275	1	1,0	—
DWBG 147	1°27′с	116°13′з	4000	1 × 1,5 × 1,5	1,0	Известковый ил
DWBG 19	14°59′ю	136°02′з	4465	0,5 × 1	0,5	Красные глины
DWBG 18	13°37′ю	135°31′з	4337	1,5	1,1	» »
DWBG 17	12°51′ю	135°13′з	4318	0,5	0,4	» »
DWBG 16	6°05′ю	132°53′з	4855	0,5	0,5	Радиоляриевый ил
Cap. 33Bg	12°46′ю	143°33′з	4380	1	0,7	Красные глины
PAS 19121	27°20′с	116°10′з	4030	0,5 × 2 × 2	1,2	—
Msn 148G	9°06′с	145°18′з	5400	1,4 × 2,5 × 2,7	1,5	Красные глины
Msn 150G	10°59′с	142°37′з	4978	1,1 × 0,8 × 1	0,4	» »
Msn 153PG	13°07′с	138°56′з	4927	1 × 1 × 1	1,2	» »
Msn 157G	24°18′с	126°30′з	4414	0,5 × 0,8 × 0,5	0,2	» »
DWBG 18	13°37′ю	135°31′з	4337	1	1,2	» »
Западный район						
MP 43J	12°07′с	164°52′в	3290	1,5	1,1	» »
Msn Q	7°03′ю	174°12′в	5378	1,5	1,2	» »
Cap. 30Bg	17°28′ю	160°59′з	4710	1	0,7	» »
Cap. 31Bg5	17°29′ю	158°40′з	4890	1	0,7	» »
Cap. H13	21°25′ю	177°46′в	3840	0,5	0,4	» »
Центральный район						
Cusp 8P	43°58′с	140°38′з	4350	1,2	0,9	» »
Jyn II—21	36°29′с	146°43′в	5720	2,5 × 1 × 1	0,7	» »
Cusp 15	37°15′с	143°07′з	5220	2	1,7	» »
Tet. 22	16°06′с	165°45′з	2440	2 × 2,5 × 3	2,1	» »
Tet. 24	15°02′с	162°31′з	5666	2 × 1,3 × 1	0,7	» »
Tet. 27A	13°05′с	163°10′з	5413	1,3 × 1 × 1	0,5	» »
Msn G	14°11′с	161°08′з	5632	0,5 × 1 × 3	1,4	» »
Msn K	6°03′с	169°59′з	5400	1,5 × 1,5	1,2	» »
Msn J	7°47′с	168°00′з	4994	2 × 2,5 × 2,5	1,9	» »
Msn 128G	13°53′ю	150°35′з	3623	3 × 3 × 2	2,9	Коралловый песок
Msn 121G	29°35′ю	158°58′з	5252	1,5 × 1,5 × 2,5	1,2	Красные глины
Msn 125G	26°01′ю	153°59′з	5038	3 × 3,5 × 4	3,0	» »
Msn 126G	24°41′ю	154°45′з	4542	1,1 × 3 × 3	2,6	» »
DWBG 37	29°09′ю	143°01′з	4120	2 × 4 × 4	3,8	» »
Msn 116P	35°50′ю	163°01′з	4950	2 × 2 × 1	2	» »

Продолжение табл. 23

Станция	Местонахождение			Средний размер конкреций, *см*	Концентрация конкреций, *г/см²*	Тип осадка
	широта	долгота	глубина, *м*			
DWBG 44	34°25′ю	138°47′з	4860	0,5	0,8	Красные глины
DWBG 47	36°33′ю	137°24′з	4700	2 × 1,5 × 2	0,9	» »
DWBG 46	36°23′ю	137°15′з	4680	1,5	1,1	» »
DWBG 48	37°05′ю	137°10′з	4940	1,5	1,1	» »
DWBG 52	40°36′ю	132°49′з	5120	3	3,0	Известковый ил
DWBG 31	35°11′ю	135°32′з	4700	1	0,7	—
DWBG 54	41°24′ю	129°06′з	4880	2—3	2,2	Красные глины
DWBG 34	44°13′ю	127°20′з	4600	0,5—2,5	1,4	Известковый ил
DWBG 56	42°16′ю	125°50′з	4560	0,5—1,5	0,8	Красные глины
DWBG 57A	42°50′ю	125°32′з	4560	0,5 × 2 × 2	1,5	Известковый ил
DWBG 58	43°07′ю	125°23′з	4640	2 × 3 × 3	2,6	Красные глины
DWBG 59	44°23′ю	124°39′з	4500	2	1,7	» »
DWBG 48	42°00′ю	102°00′з	4240	3,5	3,8	» »
DWBG 78	44°08′ю	100°58′з	4100	1—2	1,2	Известковый ил
Msn 85G	57°43′ю	169°12′в	5288	2 × 2 × 3	1,5	Красные глины
Msn 98P	54°31′ю	177°12′з	5274	1 × 1 × 1,7	0,6	» »
Msn 90G	63°04′ю	178°29′в	3583	2,5 × 3,5 × 1	2,5	Кремнистый ил
Msn 91G	64°11′ю	165°56′з	2932	2,3 × 2,5 × 2,5	2,5	» »

поднималось несколько колонок, подсчитывалась средняя концентрация конкреций для каждой группы станций, а полученные величины использовались в свою очередь для оценки средней концентрации всего района. Подобный метод позволяет избежать ошибки в расчетах общей средней концентрации для района, в условиях, когда в пределах ограниченной площади, характеризующейся или необычайно высокими, или очень низкими концентрациями конкреций, имеется большое количество точек отбора.

Русские океанографы определяли концентрацию конкреций на дне океана, поднимая их на поверхность с площади 0,25 *м*² при помощи дночерпателя грейферного типа. На поверхности эти конкреции взвешивались. Этот метод достаточно точен, при условии, что пробоотборное устройство полностью извлекало все конкреции на охватываемой площади океанского дна и без потерь доставляло их на поверхность. В табл. 24 дается список некоторых станций советского экспедиционного судна «Витязь», по которым измерения величины поверхностной концентрации были выполнены этим методом.

В Тихом океане между 50° с. ш. и 60° ю. ш. марганцевые конкреции, вероятно, могут быть встречены на всей огромной площади, за исключением, очевидно, континентального шельфа и глубоководных впадин. Как пишет Агассиц (Agassiz, 1906), марганцевые конкреции поднимались почти на каждой станции, где проводилось драгирование, во время пересечения юго-восточной части Тихого океана по четырем разнесенным на значительные расстояния траверсам. Менард и Шипек (Menard, Shipek, 1958) сообщают об огромных количествах конкреций, наблюдавшихся ими в центральных областях южной котловины Тихого океана. В работе Зенкевича и Скорняковой (1961) приводится карта распределения марганцевых конкреций для всей центральной части Тихого океана.

Приведенные в табл. 22—24 цифровые данные позволяют выделить на карте Тихого океана три основных района распределения марганцевых конкреций на дне Тихого океана (см. рис. 61). Отчетливо видно увеличение концентраций конкреций по мере приближения к центральной части Тихого океана.

Площадь восточной части Тихого океана составляет около 45 млн. *км*², размах концентраций конкреций по 40 определениям заключен в пределах 0,05—2,3 *г/см*², при среднем значении 0,78 *г/см*². Для центральной части выполнено 51 определение концентраций, которые меняются от 0,2 до 3,8 *г/см*², составляя в среднем 1,45 *г/см*². Десять измерений концентраций, выполненных для западного района, колеблются в пределах 0,4—1,5 *г/см*², в среднем 0,86 *г/см*². Такие региональные вариации концентраций, по всей вероятности, определяются скоростями седиментации ас-

13—572

Таблица 24

Концентрации марганцевых конкреций в поверхностном слое осадков Тихого океана по дночерпательным пробам
(по Скорняковой и Зенкевичу, 1961)

Станция	Местонахождение			Площадь, занятая конкрециями, %	Концентрация по дночерпательным пробам, $г/см^2$	Концентрация по подводным фотографиям, $г/см^2$
	широта северная	долгота	глубина, *м*			
Вит. 4243	24°56′	139°51′з	4368	4,1	0,05	—
Вит. 4245	25°00′	137°19′з	4645	20,1	0,18	—
Вит. 4273	19°59′	113°57′з	3820	6,2	0,11	0,60
Вит. 4285	19°57′	126°06′з	4576	25,0	0,23	0,36
Вит. 4289	20°00′	130°01′з	5005	6,7	0,11	—
Вит. 4343	24°00′	179°58′в	5815	22,2	0,40	—
Вит. 4347	24°00	137°36′в	5318	50,0	0,60	—
Вит. 4351	23°57′	170°58′в	5817	10,0	0,17	—
Вит. 4355	24°02′	167°24′в	6052	16,0	0,60	—
Вит. 4359	24°01′	163°02′в	5542	36,0	1,0	1,90
Среднее	—	—	5096	20,0	0,35	

социирующих осадков и активностью агентов, которые поддерживают марганцевые конкреции на поверхности раздела осадок — вода. Центральный район Тихого океана, вероятно, является зоной, как правило, низких скоростей седиментации по сравнению со скоростью роста конкреций. Таким образом, без разубоживающего эффекта ассоциирующих осадков марганцевые конкреции могут образовывать залежи относительно высоких концентраций.

Оценка запасов

В табл. 25 приведены некоторые показатели, рассчитанные на основе сведений, помещенных в табл. 22—24. Кроме того, в ней даны площади трех основных районов Тихого океана, для которых был сделан подсчет концентраций марганцевых конкреций (см. рис. 61) с оценкой запасов для каждого района и для всего океана. При подсчете запасов конкреций в качестве исходной величины бралась средняя концентрация конкреций на преобладающей площади района. Однако если результаты оценок на основании подводных фотографий и изучения колонок донных осадков имеют характер величин примерно одного порядка, то оценки по данным дночерпательных проб различаются в среднем примерно на 30% от оценок, сделанных двумя первыми методами. Скорнякова и Зенкевич (1961) указывали, что подобные расхождения в оценках могут быть объяснены как малой площадью захвата дночерпателя, так и единичностью самих дночерпательных проб.

Насколько известно, пока не существует данных по детальной разведке какой-то залежи конкреций, в которой точки отбора проб отстояли хотя бы на милю одна от другой. Следовательно, мы не можем быть уверены в непрерывности залежей конкреций вокруг данной точки опробования и, таким образом, не можем строго судить об их концентрации. Подавляющая часть подсчетов запасов марганцевых конкреций в известной мере носит умозрительный оттенок. Однако однородный характер пелагической седиментации на обширных площадях позволяет думать, что и залежи конкреций пользуются столь же широким распространением и что их концентрация и состав также относительно постоянны.

Как следует из табл. 25, общие запасы марганцевых конкреций, лежащих на поверхности осадков Тихого океана, составляют $1{,}66 \cdot 10^{12}$ *т*. Что касается оценок запасов отдельных районов Тихого океана, то следует заметить, что запасы Центрального района, очевидно, являются несколько заниженными, поскольку при подсчетах не учитывались марганцевые образования, встречающиеся в осадках в виде корок. Если бы имелись достаточные данные, которые позволили бы учесть и эти корки, то запасы марганца

Таблица 25

Подсчет запасов марганцевых конкреций на поверхности дна Тихого океана

Показатели	Восточный район	Центральный район	Западный район	Тихий океан в целом
Число фотографий	11	13	5	29
Концентрация конкреций, *г/см²*				
Максимальная	1,2	2,5	1,5	2,5
Минимальная	0,36	0,9	0,46	0,36
Средняя	0,86	1,60	0,90	0,97
Число дночерпательных проб	5	5	0	10
Концентрация конкреций, *г/см²*				
Максимальная	0,23	1,00	—	1,00
Минимальная	0,05	0,17	—	0,05
Средняя	0,14	0,56	—	0,35
Число колонок донных осадков	24	33	5	62
Концентрация конкреций, *г/см²*				
Максимальная	2,3	3,8	1,2	3,8
Минимальная	0,1	0,5	0,4	0,1
Средняя	0,89	1,71	0,82	1,32
Общее число всех определений	40	51	10	101
Средние концентрации по всем методам, *г/см²*	0,78	1,45	0,86	1,12
Площадь районов, *км²*×10⁶	44,9	62,1	47,2	154,2
Запасы конкреций, млрд. *т*	350	900	406	1656

значительно возросли бы. Например, весовое содержание корки двуокиси марганца толщиной 5 *см* составит на единицу площади 12,0 *г/см²* при величине удельного веса корки 2,4.

Согласно расчетам Менарда и Шипека (Menard, Shipek, 1958), запасы марганцевых конкреций в юго-западной части Тихоокеанского бассейна составляют 10^{11} *т*, размещенных на площади 10^7 *км²*. Эти цифры хорошо сопоставимы с оценками автора, подсчитавшего, что для всего Тихого океана ($17 \cdot 10^7$ *км²*) количество марганцевых конкреций достигает $17 \cdot 10^{11}$ *т*. Со своей стороны Зенкевич и Скорнякова (1961) оценивают рудные запасы марганцевых конкреций на поверхности дна Тихого океана в $0,9 \cdot 10^{11}$ *т*, что составляет примерно 1/20 от запасов, подсчитанных автором.

Скорость накопления марганцевых конкреций

В пределах тех площадей, где проводилось подводное фотографирование, марганцевые конкреции покрывают в среднем примерно 20% поверхности океанского дна (Menard, Shipek, 1958; Скорняко-

Таблица 26

Химический состав марганцевых конкреций, поднятых экспедицией «Челленджер»

Станция	Широта	Долгота	Глубина, *м*	Содержание, весовые% (на общую навеску исходного образца) 1)									Растворимый в HCl остаток, %
				MnO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	$CaCO_3$	$CaSO_4$	$Ca_3(PO_4)_2$	$MgCO_3$	H_2O	
3	25°45'с	20°14'з	3620	25,6	32,9	6,0	3,5	3,5	1,2	0,9	1,6	24,8	70,5
3a	25°45'с	20°14'з	3620	22,8	41,4	6,7	2,3	5,4	1,2	0,3	1,7	18,3	78,4
16	20°39'с	50°33'з	4450	29,3	26,6	8,8	4,0	2,2	1,1	Следы	4,5	13,6	82,7
160a 2)	42°42'ю	134°10'в	4750	32,5	19,6	19,0	2,5	3,4	0,6	0,2	1,9	20,4	70,3
160b	42°42'ю	134°10'в	4750	39,3	17,5	21,8	4,8	3,3	0,6	Следы	1,7	11,0	75,6
160c	42°42'ю	134°10'в	4750	33,6	16,6	28,3	3,9	3,4	0,6	Следы	3,3	10,3	73,7
248	37°41'с	161°52'в	5300	22,5	21,7	29,1	4,7	3,3	0,9	Следы	1,4	16,5	61,1
252a	37°52'с	160°17'з	5020	28,5	20,5	27,7	5,9	3,8	0,9	Следы	2,1	10,6	68,5
252b	37°52'с	160°17'з	5020	25,4	18,7	21,3	6,7	4,1	0,6	Следы	2,5	20,8	64,5
252c	37°52'с	160°17'з	5020	25,5	17,8	27,6	6,6	4,2	0,6	Следы	2,5	15,2	62,5
253	38°09'с	156°25'з	5720	26,2	22,1	27,1	6,5	3,6	0,8	0,5	1,2	12,1	73,2
256	30°22'с	154°56'з	5400	39,6	19,6	17,8	3,7	2,9	0,6	Следы	4,5	11,3	77,6
264	14°19'с	152°37'з	5480	29,1	23,1	28,3	3,3	3,0	0,6	Следы	3,7	8,9	83,9
274a	7°25'ю	152°15'з	5030	51,5	9,0	13,5	1,6	4,0	0,6	1,4	5,1	12,6	82,6
274b	7°25 ю	152°15'з	5030	52,4	12,9	12,5	0,9	4,3	0,8	0,9	2,2	12,5	82,9
274c	7°25'ю	152°15'з	5030	55,9	10,5	11,3	0,6	4,2	0,6	0,4	4,3	11,4	84,5
276	13°28'ю	149°30'з	4300	11,4	42,0	15,5	6,3	5,8	0,9	Следы	1,8	16,3	77,6
281a	22°21'ю	150°11'з	4360	22,2	30,3	22,6	3,3	3,6	0,3	Следы	1,7	16,0	73,2

Продолжение табл. 26

Станция	Широта	Долгота	Глубина, *м*	Содержание, весовые% (на общую навеску исходного образца) [1]									Растворимый в HCl остаток, %
				MnO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	$CaCO_3$	$CaSO_4$	$Ca_3(PO_4)_2$	$MgCO_3$	H_2O	
281b	22°21′ю	150°11′з	4360	19,9	34,0	24,4	4,7	3,7	0,6	—	1,8	11,0	75,8
285a	32°36′ю	137°43′з	4350	36,5	25,4	16,8	4,4	2,4	0,3	Следы	1,2	12,9	76,2
285b	32°36′ю	137°43′з	4350	24,7	13,8	27,7	11,2	4,0	0,7	7,2	1,4	9,3	69,2
285c	32°36′ю	137°43′з	4350	16,1	23,1	24,7	8,6	6,3	0,9	Следы	1,1	19,3	60,5
285d	32°36′ю	137°43′з	4350	22,1	17,5	26,0	14,2	2,4	1,1	2,6	1,2	13,0	63,1
285e	32°36′ю	137°43′з	4350	22,2	14,2	21,8	11,5	5,1	0,8	0,9	0,1	23,4	58,5
286a	33°29′ю	133°22′з	4270	27,4	25,2	26,0	4,4	5,2	0,9	0,7	1,5	8,7	78,2
286в	33°29′ю	133°22′з	4270	22,8	24,1	28,4	4,9	3,2	0,5	0,7	1,0	15,5	65,6
286c	33°29′ю	133°22′з	4270	38,2	17,9	20,0	2,8	5,4	0,9	Следы	3,5	11,4	75,0
289	39°41′ю	131°23′з	4660	32,0	21,0	21,5	4,2	3,9	0,6	0,4	2,1	13,8	69,7
293	39°04′ю	105°05′з	3740	37,6	20,9	16,7	3,2	5,0	0,7	0,7	4,0	11,2	76,2
297	37°29′ю	83°07′з	3250	30,8	29,8	14,7	1,0	7,0	0,9	Следы	4,6	11,3	81,6
299a	33°31′ю	74°43′з	3950	55,7	6,8	14,1	3,0	6,1	0,6	Следы	2,0	11,8	77,5
299в	33°31′ю	74°43′з	3950	46,9	14,7	17,4	2,9	3,1	0,6	Следы	4,4	10,0	77,5
299c	33°31′ю	74°43′з	3950	63,2	6,5	11,1	2,4	3,1	0,5	Следы	2,8	10,4	80,6
302	42°43′ю	82°11′з	2650	22,3	40,9	15,0	1,2	4,5	1,3	Следы	3,6	11,4	82,8

[1]) Химический анализ влажного образца по Murray, Renard, 1891. $CaCO_3$ = сумма $CaCO_3$ и CaO. $MgCO_3$ = сумма $MgCO_3$ и MgO. H_2O определялась путем высушивания в течение 1 часа при 110°.
[2]) Анализы различных конкреций из одной и той же дночерпательной пробы.

ва и Зенкевич, 1961). При скорости формирования конкреций, равной в среднем около 1 *мм* за 1000 лет, ежегодно в Тихом океане должно образовываться 6 · 10^6 *т* конкреций. Иными словами, потребовалось около 200 тыс. лет для образования тех количеств марганцевых конкреций, которые, как несколько умозрительно подсчитано, находятся на поверхности пелагических осадков Тихого океана.

Следует отметить, что красные глины являются пелагическими осадками такого типа, накопление которых происходит с наименьшими скоростями и которые обычно ассоциируют с марганцевыми конкрециями. При средней скорости формирования красных глин около 0,1 *см* за 1000 лет (Goldberg, Arrhenius, 1958) за минувшие 200 тыс. лет образовался 20-сантиметровый слой этих осадков. Если накопление красных глин происходило во всем Тихоокеанском бассейне с такой скоростью и при этом никаким образом не проявлялись агенты, поддерживающие марганцевые конкреции на поверхности осадка, то в подобных случаях конкреции должны были бы оказаться погребенными. Если же скорость роста конкреций равна скорости накопления ассоциирующих с ними осадков, то их средний размер должен значительно превышать действительные размеры встречающихся конкреций. В самом деле, их средний диаметр при соблюдении этих условий должен был бы составлять по крайней мере 40 *см*, тогда как в действительности эта величина редко превышает 4 *см*. Следовательно, при средней скорости роста конкреций 0,1 *мм* за 1000 лет время, необходимое для того, чтобы конкреция достигла 4 *см* в диаметре, должно быть равно примерно 800 тыс. лет, полагая, что за это время нарастание происходит в среднем на половине площади поверхности конкреции. Такое несоответствие между размером конкреций и скоростями образования сопутствующих осадков еще более возрастает в случае ассоциаций конкреции с известковыми илами, поскольку известно, что известковые илы образуются в общем значительно быстрее, чем глины. Поэтому принятая скорость роста конкреций (0,1 *см* за 1000 лет) должна быть увеличена по меньшей мере в 10 раз.

Если же распространение залежей марганцевых конкреций действительно столь же широко, как это и предполагается по имеющимся данным, а скорости роста конкреций не превышают измеренных, мы должны предположить деятельность некоторых агентов, которые поддерживали бы марганцевые конкреции на поверхности осадков.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ

В табл. 26 приводятся результаты химических анализов 34 марганцевых конкреций, полученных с 18 различных участков дна Мирового океана. Два образца были подняты со дна Атлантического океана, 1 — из Индийского океана и 15 — из Тихого океана. Однако в табл. 26 указано содержание лишь основных элементов, набор которых не всегда дает полное представление о реальном химическом составе этих конкреций. Некоторые приведенные в табл. 26 анализы характеризуют различные конкреции из одной и той же драговой пробы либо они отражают состав различных частей конкреции, например отдельные концентрические слои или ядро. Таблица позволяет судить об изменениях химического состава в пределах отдельной залежи конкреций. На основе табл. 26 составлена табл. 27, показывающая крайние и средние содержания основных компонентов марганцевых конкреций.

Таблица 27

Средние и крайние содержания основных компонентов марганцевых конкреций океанского дна [1])

Элемент	Содержание [2]), весовые%		
	максимум	минимум	среднее
MnO_2	63,2	11,4	31,7
Fe_2O_3	42,0	6,5	24,3
SiO_2	29,1	6,0	19,2
Al_2O_3	14,2	0,6	3,8
$CaCO_3$	7,0	2,2	4,1
$CaSO_4$	1,3	0,3	0,8
$Ca_3(PO_4)_2$	1,4	Следы	0,3
$MgCO_3$	5,1	0,1	2,7
H_2O	24,8	8,7	13,0
Нерастворимый в HCl остаток	38,9	16,1	26,8

[1]) Таблица составлена по данным табл. 26.
[2]) От общего веса воздушно-сухого образца.

В табл. 28 приведено максимальное, минимальное и среднее содержание в весовых % 27 элементов, определенных в марганцевых конкрециях со дна Тихого и Атлантического океанов. Анализы тихоокеанских конкреций относятся к 54 пространственно разобщенным (500—1000 *км*) участкам океана, что позволяет получить истинную статистическую картину, отражающую общие закономерности изменения состава конкреций по площади дна. В табл. 28 не указано лишь два важнейших элемента конкреций — углерод и кислород, причем последний составляет примерно 50% общего веса марганцевых конкреций. В табл. 29 перечислены концентрации нескольких второстепенных компонентов этих конкреций.

Во всякой исчерпывающей теории формирования марганцевых конкреций должно быть объяснено присутствие всех имеющихся

Таблица 28

Содержание 27 элементов в марганцевых конкрециях Тихого и Атлантического океанов

Элемент	Содержание, весовые% (на воздушно-сухую основу) [1])					
	Тихий океан (54 образца)			Атлантический океан (4 образца)		
	максимум	минимум	среднее	максимум	минимум	среднее
B	0,06	0,007	0,029	0,05	0,009	0,03
Na	4,7	1,5	2,6	3,5	1,4	2,3
Mg	2,4	1,0	1,7	2,4	1,4	1,7
Al	6,9	0,8	2,9	5,8	1,4	3,1
Si	20,1	1,3	9,4	19,6	2,8	11,0
K	3,1	0,3	0,8	0,8	0,6	0,7
Ca	4,4	0,8	1,9	3,4	1,5	2,7
Sc	0,003	0,001	0,001	0,003	0,002	0,002
Ti	1,7	0,11	0,67	1,3	0,3	0,8
V	0,11	0,021	0,054	0,11	0,02	0,07
Cr	0,007	0,001	0,001	0,003	0,001	0,002
Mn	41,1	8,2	24,2	21,5	12,0	16,3
Fe	26,6	2,4	14,0	25,9	9,1	17,5
Co	2,3	0,014	0,35	0,68	0,06	0,31
Ni	2,0	0,16	0,99	0,54	0,31	0,42
Cu	1,6	0,028	0,53	0,41	0,05	0,20
Zn	0,08	0,04	0,047	—	—	—
Ga	0,003	0,0002	0,001	—	—	—
Sr	0,16	0,024	0,081	0,14	0,04	0,09
Y	0,045	0,016	0,033	0,024	0,008	0,018
Zr	0,12	0,009	0,063	0,064	0,044	0,054
Mo	0,15	0,01	0,052	0,056	0,013	0,035
Ag	0,0006	—	0,0003[2])	—	—	—
Ba	0,64	0,08	0,18	0,36	0,10	0,17
La	0,024	0,009	0,016	—	—	—
Yb	0,0066	0,0013	0,0031	0,007	0,002	0,004
Pb	0,36	0,02	0,09	0,14	0,08	0,10
Потери при прокаливании [3])	39,0	15,5	25,8	30,0	17,5	23,8

[1]) Рентгеноспектральные определения.
[2]) Среднее из 5 образцов, в которых определялось содержание Ag.
[3]) Прокаливание велось при температуре 1100° F в течение 1 часа. Величина потери выражена в % общего веса воздушно-сухого образца.

Таблица 29

Содержание некоторых малых элементов в марганцевых конкрециях, в весовых %

Элемент	Число анализов	Содержание в конкреции			Содержание в морской воде 1), 1×10^{-7}	Коэффициент концентрации 2)	Источник
		максимум, 1×10^{-4}	минимум, 1×10^{-4}	среднее, 1×10^{-4}			
Be	7	5	2	3	0,03	10^5	
Ge	2	6	5	6	0,06	10^5	Riley, Sinhaseni, 1958
Nb	8	150	30	85	—	—	
Cd	2	11	6	9	0,1	10^5	Riley, Sinhaseni, 1958
Sn	3	320	240	267	3	10^5	Riley, Sinhaseni, 1958
Ce	8	300	30	134	0,4 3)	$3\cdot10^5$	
Ni	7	300	150	280	—	—	
W	2	95	47	66	0,1	$7\cdot10^5$	Riley, Sinhaseni, 1958
Hg	1	2	2	2	0,03	10^5	Riley, Sinhaseni, 1958
Tl 4)	7	300	150	170	0,01	$2\cdot10^7$	
Tl 4)	3	110	80	93	0,01		Riley, Sinhaseni, 1958
Bi	12	45	22	30	0,2	10^5	
Ra	—	$80\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	—	—	—	Riley, Sinhaseni, 1958
Th	—	143	24	50	0,05	10^6	Riley, Sinhaseni, 1958
U	5	5,0	3,6	4,2	3	10^3	Tatsumoto, Goldberg, 1959

1) Riley, Sinhaseni, 1958.
2) Коэффициент концентрации представляет собой отношение содержания некоторого элемента в конкреции к концентрации этого элемента в морской воде.
3) Sverdrup et al., 1942, p. 220.
4) В связи с тем, что данные автора этой работы существенно отличаются от величин, полученных Райли и Синхасени (Riley, Sinhaseni, 1958), в таблице приводятся те и другие результаты.

элементов. Можно полагать, что на формирование самих марганцевых конкреций и специфику их вещественного состава влияет по крайней мере 15 различных химических и физических факторов. Если же при этом учитывать биологические воздействия, то число факторов заметно возрастет. Наиболее важные из них следующие: значения pH и Eh обстановки океанского дна, химические и физические свойства коллоидов, концентрация коллоидов в морской воде, концентрация рассеянных элементов в морской воде, содержание терригенной взвеси, размер ионов, природа зарядов поглощающих золей и поглощаемых ионов, плотности зарядов, водные течения, температура и гидростатическое давление, временные и пространственные соотношения источников элементов и образующихся конкреций, биологические явления, скорости формирования ассоциирующих осадков.

В табл. 30 приводятся содержания 16 элементов в конкрециях, поднятых с 166 станций Тихого океана; в этой же таблице указаны местонахождение, глубина, характер ассоциирующих осадков, тип пробоотборного устройства, размер конкреции, удельный вес и описание той части конкреции, из которой был сделан химический анализ. Данные, помещенные в табл. 30, расположены в порядке географического местоположения точек отбора образцов, начиная с самого северо-западного угла Тихого океана и далее на восток параллельно широте 10°. Важно указать, что анализы, помещенные в табл. 30, характеризуют либо всю конкрецию в целом, либо ее часть, включая в обоих случаях ядра.

Для того чтобы добиться большего единообразия анализов конкреций, содержания марганца, железа, кобальта, никеля, меди и свинца пересчитывались на бестерригенную основу. В тех случаях, когда количества кремнезема, глинозема, воды и карбоната кальция превышали 5%, эти компоненты относились к обломочным минералам. Таким образом, помимо исходных цифр, табл. 30 содержит результаты приведенных анализов, а в табл. 31 помещены статистически обработанные данные, вычисленные по приведенным анализам.

Метод анализа

Большинство приводимых в табл. 30 анализов марганцевых конкреций выполнено автором. Исключения отмечены особой ссылкой на источник, откуда эти анализы были заимствованы. Автор и Дж. М. Гордон (сотрудник факультета технологии минерального сырья Калифорнийского университета) анализировали марганцевые конкреции методом разработанного ими рентгено-флуоресцентного анализа.

Таблица 30

Химический состав марганцевых конкреций Тихого океана [1])

Станция	Вит. 3150	Jyn II-8	Вит. 4074	Вит. 4104	NH C-10	Cusp 8P	Вит. 4191	Вит. 4191в
Широта	44°28′ с	40°29′ с	40°24′ с	41°08′ с	40°14′ с	43°58′ с	40°20′ с	40°20′ с
Долгота	170°15′ в	172°33′ в	175°42′ з	159°54′ з	155°06′ з	140°38′ з	135°47′ з	135°47′ з
Глубина, *м*	1285	4250	6065	5445	5500	4350	4560	4560
Ассоциирующие осадкн [2])	Вулк. пор.	Кр. гл.	Кр. гл.	Вулк. пор.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.
Пробоотборннк	Трал	Трубка	Трал	Трал	Трос трубки	Трубка	—	Трал
Диаметр конкреции, *см*	? — 13	1 *см*	1—12	1—4	61 × 61 × 32	1,2	3	3—10
Удельный вес	—	—	—	—	2,19	—	2,41	—
Анализируемая часть конкреции	Наружные 1 *см*	Конкреция в целом	Наружный слой	Наружный слой	Наружные 2 *см*	Произв. часть [3])	Пронзв. часть	Наружный слой
Химический состав, весовые %								
Al_2O_3	1,04	6,6	8,21	7,63	12,0	7,1	8,1	4,97
SiO_2	6,09 [4])	39,6	30,87	31,59	29,9	25,2	28,5	22,05
P	— [5])	—	—	0,14	—	—		0,18
K	1,27	—	1,01	—	1,71	0,54	0,73	—
Ca	1,90	0,91	1,87	1,93	1,00	1,73	1,43	1,86
Ti	0,70	0,28	0,40	0,44	0,63	0,55	0,49	0,62
Mn	33,9	7,8	12,0	13,2	11,9	17,7	16,5	15,2
Fe	7,8	12,4	10,7	8,9	6,9	9,4	9,5	12,5
Co	0,41	0,48	0,13	0,31	0,23	0,23	0,22	0,35
Ni	0,42	0,20	0,22	0,43	0,45	0,72	0,58	0,37
Cu	—	0,21	—	—	0,47	0,42	0,36	—
Zn	—	0,056	—	—	0,057	0,091	0,076	—
Sr	—	0,11	—	—	0,077	0,091	0,070	—
Mo	—	0,000	—	—	0,038	0,036	0,026	—
Ba	0,92	0,30	—	—	0,57	0,43	0,36	—
Pb	—	0,13	—	—	0,20	0,13	0,13	—
H_2O [6])	15,50	11,0	15,92	—	19,3	18,5	19,2	—
Потери при прокаливаиии [7])	—	—	—	20,14	—	—	—	20,14
Источник	Скориякова и др., 1962		Скориякова и др., 1962	Скориякова и др., 1962				Скорнякова и др., 1962
Приведенный анализ								
Mn	43,7	18,2	26,7	32,4	30,7	36,0	37,3	31,0
Fe	10,1	29,0	23,8	21,9	17,8	19,1	21,5	25,6
Co	0,53	1,12	0,29	0,76	0,59	0,47	0,50	0,72
Ni	0,54	0,47	0,49	1,1	1,16	1,46	1,31	0,76
Cu	—	0,49	—	—	1,21	0,85	0,82	—
Pb	—	0,13	—	—	0,52	0,26	0,29	—

[1]) Исследование воздушно-сухого образца выполнено методом рентгено-флуоресцентно-спектрального аиализа. Цифры, заимствованные из работ других исследователей, получены следующими методами: Виллис и Аренс (Willis, Ahrens, 1962), Голдберг и Меиард (Goldberg, Menard, 1960, личн. сообщ.) — эмиссион-иым спектрографическим; Меррей и Реиард (Murray, Renard, 1891) — мокрым химическим; Райли и Синхасеии (Riley, Sinhaseni, 1958) — различиыми метода-ми, преимущественно спектрографическим; Скорнякова и др. (1962) — мокрым химическим и фотоколориметрическим. Содержаиие фосфора определялось путем мокрого аиализа.

[2]) Ассоциирующие осадки: Кр. гл. — красиая глина; Изв. ил— известко-вый ил; Тер. ос.— терригеиные осадки; Вулк. пор.— вулкаиические породы; Кор. обл.— коралловые обломки; Рад. ил— радиоляриевый ил; Кор. п.— коралловый песок; Гл. ил — глобигериновый ил; Зел. ил— зеленый ил; Крем. ил — кремиистый ил; Баз. пор.— базальтовые породы.

[3]) Произвольиая часть.

[4]) При пересчете аиализа иа бестерригениую основу SiO_2, Al_2O_3, H_2O и $CaCO_3$, если их содержаиие в сумме превышает 5%, отиосят к обломочным минералам.

[5]) Прочерк означает, что компоиент ие определялся.

[6]) H_2O определялось путем прогреваиия воздушно-сухих иавесок образца при температуре 200° С в течение 2 часов. Меррей и Ренард (Murray, Renard, 1891) вели опыт в течеиие нескольких часов при 110° С.

[7]) Определялись путем прогрева воздушно-сухих иавесок образцов конкре-ций при 1100° F в течеиие 1 часа.

Табл. 30 (продолжение)

Станция	Fan BD-20	Fan BD-25	Japan A	Japan B	Jyn II-21	JEDS 5	Chal. 248	Вит. 4084
Широта	40°15′ с	40°23′ с	33°51′ с	34°23′ с	36°29′ с	38°00′ с	37°41′ с	35°00′ с
Долгота	128°27′ з	127°59′ з	138°41′ в	139°05′ в	146°43′ в	146°00′ в	177°04′ з	172°57′ з
Глубина, *м*	5400	1260	110	260	5720	3500	5310	5971
Ассоциирующие осадки	—	Баз. пор.	Тер. ос.	Тер. ос.	Кр. гл.	—	Кр. гл.	Кр. гл.
Пробоотборник	Драга	Драга	Драга	Драга	Трубка	Трал	Трал	Ковш
Диаметр конкреции, *см*	3—20	1 *см* корка	—	—	2,5 × 1 × 1	3 *см* корка	7	3—4
Удельный вес	—	—	2,89	—	—	—	—	—
Анализируемая часть конкреции	Произв. часть	Произв. часть	Произв. часть	Произв. часть	Конкреция в целом	Произв. часть	Конкреция в целом	Наружные 0,5 *см*
Химический состав, весовые %								
Al_2O_3	6,8	4,7	0,6	2,27	11,9	1,17	7,4	6,85
SiO_2	27,2	15,2	0,5	0,86	56,5	7,0	24,1	27,72
P	—	—	—	—	—	—	0,14	0,15
K	—	—	0,6	0,5	—	—	1,22	—
Ca	1,09	1,21	28,8	4,0	1,31	2,12	1,24	1,55
Ti	0,18	0,21	0,002	0,05	0,18	0,50	0,34	0,41
Mn	18,8	23,5	12,6	37,0	1,9	19,8	16,5	13,1
Fe	8,4	8,8	0,77	0,6	11,8	13,9	10,3	10,8
Co	0,07	0,43	0,006	0,092	0,001	0,29	0,090	0,22
Ni	0,56	0,61	0,042	0,051	0,12	0,38	0,28	0,29
Cu	0,37	0,04	0,007	0,010	0,07	0,10	0,43	—
Zn	0,13	0,09	0,007	0,03	0,041	0,057	0,38	—
Sr	0,08	0,08	0,35	0,16	0,057	0,13	0,10	—
Mo	0,03	0,028	0,007	0,022	0,000	0,048	0,027	—
Ba	0,23	0,48	0,59	1,5	0,05	0,72	0,36	—
Pb	0,09	0,11	0,015	0,05	0,08	0,15	0,094	—
H_2O	11,8	13,3	6,6	—	5,3	21,7	17,0	—
Потери при прокаливании	—	—	—	16	—	—	—	20,77
Источник				Goldberg, Menard, 1960 (личн. сообщ.)			Riley, Sinhaseni, 1958	Скорнякова и др., 1962
Приведенный анализ								
Mn	42,5	35,2	49,8	46,3	7,2	28,2	32,0	29,3
Fe	19,0	13,2	3,0	0,75	45,0	19,7	20,0	24,2
Co	0,16	0,65	0,023	0,11	0,004	0,41	0,18	0,49
Ni	1,27	0,91	0,16	0,063	0,46	0,54	0,54	0,65
Cu	0,86	0,06	0,028	0,012	0,27	0,11	0,85	—
Pb	0.29	0,13	0,059	0,062	0,15	0,08	0,18	—

Табл. 30 (продолжение)

Станция	Вит. 4090в	Chal. 252	Chal. 253	Chal. 256	UPWD 2	UPWD 1	Вит. 4199	SOB 22
Широта	35°02' с	37°52' с	38°09' с	30°22' с	34°08' с	34°04' с	35°07' с	31°21' с
Долгота	166°28' з	160°17' з	156°25' з	154°56' з	145°57' з	145°56' з	137°53' з	119°03' з
Глубина, *м*	5907	5020	5720	5400	5300	5390	5035	915
Ассоциирующие осадки	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Тер. ос.
Пробоотборник	Ковш	Трал	Драга	Драга	Драга	Драга	—	Драга
Диаметр конкреций, *см*	3—12	6 × 6 × 8	6 × 20 × 31	3 × 4 × 3	1—5	2—7	3—9	Корка
Удельный вес	—	—	—	—	—	—	2,47	2,49
Анализируемая часть конкреции	Наружные 0,8 *см*	Конкреция в целом	—	Произв. часть	Произв. часть	Произв. часть	Произв. часть	Произв. часть
Химический состав, весовые %								
Al_2O_3	5,97	4,26	6,4	6,7	7,0	6,7	9,3	11,3
SiO_2	22,88	18,8	23,4	31,2	24,2	24,2	28,6	26,6
P	0,18	0,116	0,09	—	—	—	—	—
K	—	1,28	—	—	—	—	1,16	1,14
Ca	1,64	0,99	2,0	1,17	1,24	1,14	1,14	0,71
Ti	0,50	0,59	—	0,39	0,48	0,39	0,65	0,34
Mn	15,9	19,9	16,6	13,9	15,0	15,7	10,4	11,7
Fe	11,2	12,4	15,5	10,4	11,6	11,8	13,0	10.3
Co	0,36	0,13	—	0,31	0,34	0,34	0,29	0,19
Ni	0,61	0,40	—	0,68	0,59	0,67	0,33	0,24
Cu	—	0,26	—	0,43	0,34	0,45	0,29	0,06
Zn	—	0,31	—	0,06	0,048	0,060	0,062	0.048
Sr	—	0,057	—	0,08	0,093	0,080	0,076	0,055
Mo	—	0,037	—	0,018	0,027	0,03	0,017	0,036
Ba	—	0,34	—	0,45	0,58	0,50	0,49	0,47
Pb	—	0,15	—	0,16	0,16	0,17	0,19	0,091
H_2O	—	17,9	12,1	10,2	14,8	16,0	14,6	9,9
Потери при прокаливании	22,80	—	—	—	—	—	—	—
Источник	Скорнякова и др., 1962	Riley, Sinhaseni, 1958	Murray, Renard, 1891					
Приведенный анализ								
Mn	32,8	33,7	27,2	26,8	27,8	29,6	21,9	22,4
Fe	23,2	21,1	25,3	20,0	21,5	22,2	27,4	19,7
Co	0,74	0,22	—	0,60	0,63	0,64	0,61	0,36
Ni	1,26	0,68	—	1,31	1,10	1,26	0,70	0,46
Cu	—	0,44	—	0,83	0,63	0,85	0,61	0,12
Pb	—	0,25	—	0,12	0,09	0,11	0,40	0,17

Табл. 30 (продолжение)

Станция	S Clem SV	SOB 20	SOB 5	SOB 10	Вит. 4370	Вит. 4370	Вит. 4362	Вит. 4359
Широта	32°45′ с	31°23′ с	31°19′ с	30°12′ с	26°12′ с	26°12′ с	24°04′ с	24°01′ с
Долгота	118°13′ з	118°03′ з	117°38′ з	117°38′ з	153°44′ в	153°44′ в	160°46′ в	163°02′ в
Глубина, *м*	1588	1040	2110	1300	6120	6120	3951	5542
Ассоциирующие осадки	Тер. ос.	Тер. ос.	Тер. ос.	Тер. ос.	Кр. гл.	Кр. гл.	Изв. ил	Кр. гл.
Пробоотборник	Драга	Драга	Драга	Драга	Трал	Трал	Ковш	Ковш.
Диаметр конкреции, *см*	15	Корка	Корка	Корка	1—5	1—5	1—6	1—9
Удельный вес	2,26	2,35	2,34	—	—	—	—	—
Анализируемая часть конкреции	Произв. часть	Произв. часть	Произв. часть	Произв. часть	Наружный слой	Конкреция в целом	—	Ядро конкреции
Химический состав, весовые %								
Al_2O_3	4,3	5,1	7,4	6,6	5,88	7,2	3,65	7,42
SiO_2	21,0	21,0	26,8	23,3	15,34	17,5	13,10	20,30
P	—	—	—	—	0,22	—	—	—
K	0,34	0,42	0,92	0,55	—	0,5	0,84	0,96
Ca	1,62	1,65	0,94	1,48	1,57	1,5	2,80	2,36
Ti	0,40	0,63	0,25	0,53	0,70	0,6	0,67	0,73
Mn	14,5	13,7	13,4	10,7	16,1	12,2	22,5	17,2
Fe	16,1	14,5	11,4	14,7	14,6	14,0	11,3	11,2
Co	0,14	0,53	0,083	0,40	0,36	0,14	0,47	0,32
Ni	0,19	0,23	0,34	0,18	0,41	0,41	0,49	0,54
Cu	0,052	0,052	0,061	0,035	—	0,27	—	—
Zn	0,048	0,040	0,067	0,036	—	—	—	—
Sr	0,15	0,15	0,074	0,13	—	0,06	—	—
Mo	0,060	0,048	0,036	0,041	—	0,03	—	—
Ba	0,48	0,61	0,41	0,46	—	0,10	—	—
Pb	0,14	0,21	0,075	0,24	—	0,06	—	—
H_2O	23,7	20,6	15,4	19,0	—	—	20,59	18,57
Потери при прокаливании	—	—	—	—	26,99	23,0	—	—
Источник					Скорнякова и др., 1962	Goldberg, Menard, 1960 (личн. сообщ.)	Скорнякова и др., 1962	Скорнякова и др., 1962
Приведенный анализ								
Mn	28,4	25,7	26,6	21,0	31,1	21,0	42,7	31,4
Fe	31,6	27,2	22,6	28,8	28,2	24,0	21,4	20,5
Co	0,27	1,00	0,17	0,78	0,70	0,24	0,89	0,58
Ni	0,37	0,43	0,67	0,35	0,79	0,70	0,93	0,99
Cu	0,10	0,098	0,12	0,069	—	0,46	—	—
Pb	0,27	0,39	0,15	0,47	—	0,10	—	—

Табл. 30 (продолжение)

Станция	Внт. 4351	Вит. 4331	Naga 16	Naga 15	Вит. 4239	Naga 10C	Naga 8C	Вит. 4289
Широта	23°57′ с	20°03′ с	22°00′ с	23°54′ с	24°50′ с	23°17′ с	23°17′ с	20°00′ с
Долгота	170°58′ в	171°38′ з	150°00′ з	148°00′ з	144°05′ з	141°13′ з	138°15′ з	130°01′ з
Глубнна, *м*	5817	3477	5240	5220	5190	5540	4890	4895
Ассоциирующие осадкн	Кр. гл.	Изв. ос.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.
Пробоотборник	Ковш	Ковш	Трубка	Драга	—	Трубка	Драга	Драга
Диаметр конкреции, *см*	1—5	1—3	2 × 1,5 × 1,5	1 × 3 × 3	—	0,5 × 3	—	2 × 1 × 1
Удельный вес	—	—	2,50	2,59	2,32	2,54	—	2,51
Анализируемая часть конкреции	Наружиый слой	Наружный слой	Произв. часть	Пронзв. часть	Произв. часть	Произв. часть	Пронзв. часть	Произв. часть
Химический состав, весовые %								
Al_2O_3	4,98	2,84	6,5	14,9	17,4	5,6	4,7	7,3
SiO_2	12,97	14,20	13,9	29,6	38,7	12,6	14,0	15,6
P	0,17	—	—	—	—	—	—	—
K	—	0,55	0,54	2,24	2,60	0,53	0,62	0,92
Ca	1,76	2,33	1,50	0,63	0,69	1,66	1,35	1,51
Ti	0,60	1,11	2,52	0,68	0,45	1,40	1,61	0,65
Mn	20,2	26,8	15,5	10,9	7,0	19,1	15,9	21,8
Fe	11,9	17,7	14,2	7,2	4,7	12,3	14,1	8,7
Co	0,46	0,46	0,37	0,20	0,14	0,46	0,52	0,33
Ni	0,53	0,27	0,46	0,49	0,44	0,45	0,35	1,10
Cu	—	—	0,33	0,43	0,45	0,32	0,20	0,91
Zn	—	—	0,067	0,060	0,038	0,043	0,064	0,093
Sr	—	—	0,11	0,060	0,055	0,12	0,11	0,089
Mo	—	—	0,034	0,035	0,017	0,046	0,028	0,046
Ba	—	—	0,71	0,35	0,16	0,88	0,79	0,60
Pb	—	—	0,13	0,12	0,16	0,16	0,17	0,11
H_2O	—	21,57	21,3	16,7	14,0	20,2	21,9	12,9
Потери при прокаливании	27,00	—	—	—	—	—	—	—
Источник	Скорнякова и др., 1962	Скорнякова и др., 1962						
Приведенный анализ								
Mn	36,7	43,6	26,6	28,1	23,4	31,0	26,8	34,0
Fe	21,6	28,8	24,4	18,6	15,7	20,0	23,8	13,6
Co	0,83	0,75	0,64	0,53	0,47	0,75	0,88	0,51
Ni	0,96	0,44	0,79	1,26	1,47	0,73	0,59	1,72
Cu	—	—	0,57	1,11	1,51	0,52	0,34	1,42
Pb	—	—	0,22	0,31	0,54	0,26	0,29	0,17

Табл. 30 (продолжение)

Станция	MP 3	DWBD 1	Alb. 2	DWHG 4	Вит. 4221	Wig 6	Вит. 4217	Вит. 4217
Широта	20°51′ с	21°27′ с	28°23′ с	24°22′ с	29°58′ с	28°59′ с	29°57′ с	29°57′ с
Долгота,	127°16′ з	126°43′ з	126°57′ з	125°00′ з	125°55′ з	125°41′ з	120°42′ з	120°42′ з
Глубина, *м*	—	4300	4340	4330	4325	4000	4017	4098
Ассоциирующие осадки	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.
Пробоотборник	—	Драга	Трал	Трубка	—	Трубка	Трал	Трал
Диаметр конкреции, *см*	1,1	4 × 4 × 4	1—15	1 × 2 × 2	2 × 1,5 × 1,5	0,3	4 × 2 × 2	3—12
Удельный вес	—	2,33	2,47	—	2,47	—	2,54	—
Анализируемая часть конкреции	Наружные 2 *см*	Произв. часть	Конкреция в целом	Конкреция в целом	0,5 конкреции	Конкреция в целом	Произв. часть	Наружные 0,5 *см*
Химический состав, весовые %								
Al_2O_3	6,8	3,6	11,1	3,8	15,0	6,7	7,9	6,50
SiO_2	17,0	40,3	31,6	12,2	36,0	18,6	21,6	19,63
P	—	0,22	0,128	—	—	—	—	—
K	0,81	0,90	1,83	0,34	2,41	0,90	0,83	0,90
Ca	1,36	1,00	0,75	1,3	0,74	1,11	1,34	1,91
Ti	0,48	0,58	0,43	0,5	0,32	1,20	0,49	0,45
Mn	21,2	9,7	10,4	18,5	8,3	14,3	16,7	15,2
Fe	9,2	11,5	10,6	9,5	7,0	13,6	11,2	14,0
Co	0,36	0,30	0,19	0,24	0,15	0,37	0,15	0,13
Ni	1,10	0,13	0,67	1,21	0,41	0,51	0,74	0,43
Cu	0,76	0,19	0,44	0,49	0,25	0,34	0,45	—
Zn	0,095	0,043	0,050	0,03	0,067	0,081	0,069	—
Sr	0,084	0,066	0,062	0,056	0,065	0,079	0,063	—
Mo	0,049	0,028	0,032	0,039	0,011	0,036	0,042	—
Ba	0,55	0,42	0,42	0,18	0,24	0,57	0,59	—
Pb	0,15	0,12	0,13	0,051	0,16	0,18	0,12	0,10
H_2O	18,9	12,5	14,3	—	15,3	20,8	18,9	18,44
Потери при прокаливании	—	—	—	28,5	—	—	—	—
Источник				Goldberg, Menard, 1960 (личн. сообщ.)				Скорнякова и др., 1962
Приведенный анализ								
Mn	37,0	22,3	24,2	30,1	24,6	26,5	32,4	27,4
Fe	16,1	26,4	24,6	15,4	20,8	25,2	21,4	25,2
Co	0,63	0,69	0,44	0,38	0,44	0,69	0,29	0,23
Ni	1,92	0,30	1,56	1,97	1,22	0,95	1,44	0,77
Cu	1,33	0,43	1,02	0,80	0,74	0,63	0,87	—
Pb	0,26	0,28	0,30	0,08	0,48	0,33	0,23	—

Табл. 30 (продолжение)

Станцня	PAS 19121	Вит. 42656	UNK MS	VS 78	VS B11—35	UNK. BH2	Вит. 3729	Вит. 3899
Шнрота	27°20′ с	24°58′ с	22°30′ с	29°03′ с	22°18′ с	13°37′ с	15°32′ с	17°00′ с
Долгота	116°10′ з	113°25′ з	113°08′ з	113°33′ з	107°48′ з	126°27′ в	134°30′ в	141°43′ в
Глубииа, *м*	4030	3330	3604	384—493	3000	5180	3590	4620
Ассоциирующие осадки	—	Тер. ос.	Кр. гл.	Тер. ос.	Тер. ос.	Кр. гл.	—	Кр. гл.
Пробоотборник	Трубка	Трал	Драга	Драга	Трал	Телеграфн. кабель	—	Трал
Диаметр конкреции, *см*	0,5 × 2 × 2	5—6	5 × 3 × 3	8 × 6 × 5	5 × 2 × 1	90 × 90 × 120	—	1—2,5
Удельиый вес	—	—	2,54	2,45	2,48	2,66	—	—
Аиализируемая часть коикреции	Конкреция в целом	Наружиые 1 *см*	Произв. часть	Произв. часть	Произв. часть	Наружные 1 *см*	—	—
Химический состав, весовые %								
Al_2O_3	4,5	4,97	7,3	3,6	8,2	5,7	4,09	8,54
SiO_2	13,3	11,63	17,1	8,9	29,2	14,0	13,58	26,61
P	—	—	—	—	—	0,164	—	0,21
K	0,7	0,99	0,95	0,96	1,52	0,38	0,66	—
Ca	1,0	1,83	1,28	1,16	0,87	1,37	1,58	2,19
Ti	0,6	—	0,16	0,07	0,08	0,87	0,74	0,94
Mn	21,2	32,8	28,8	38,9	24,8	14,9	14,2	5,05
Fe	9,3	1,2	4,85	0,86	1,36	18,40	19,5	19,0
Co	0,27	0,00	0,026	0,010	0,017	0,29	—	0,08
Ni	1,25	0,18	0,63	0,045	0,12	0,22	0,39	0,05
Cu	0,70	—	0,42	0,010	0,046	0,17	—	—
Zn	0,04	—	0,026	0,023	0,043	0,048	—	—
Sr	0,051	—	0,062	0,10	0,039	0,11	—	—
Mo	0,048	—	0,065	0,022	0,032	0,037	—	—
Ba	0,20	—	0,43	0,37	0,33	0,58	—	—
Pb	0,65	—	0,022	0,025	0,046	0,18	—	—
H_2O	—	15,32	17,3	13,0	11,0	21,4	21,66	—
Потери при прокаливании	22,0	—	—	—	—	—	—	20,17
Источник	Goldberg, Menard, 1960 (личное сообщ.)	Скорнякова и др., 1962					Скорнякова и др., 1962	Скориякова и др., 1962
Приведенный анализ								
Mn	32,0	48,0	49,5	52,2	48,0	25,3	23,4	11,3
Fe	14,1	1,7	8,3	1,2	2,6	31,2	32,2	41,5
Co	0,41	0,00	0,045	0,013	0,033	0,49	—	0,18
Ni	1,89	0,26	1,08	0,060	0,23	0,37	0,64	0,11
Cu	1,06	—	0,72	0,013	0,089	0,29	—	—
Pb	0,098	—	0,038	0,034	0,089	0,31	—	—

Табл. 30 (продолжение)

Станция	Вит. 3631	MP 43D	MP 37A	MP 33K	MP 32	MP 26A3	MP 25F2	Tet. 22
Широта	19°55′ с	11°57′ с	17°04′ с	17°48′ с	18°20′ с	19°03′ с	19°07′ с	16°06′ с
Долгота	155°59′ в	164°59′ в	177°15′ з	174°22′ з	173°23′ з	171°00′ з	169°44′ з	165°45′ з
Глубина, *м*	5643	1500—2100	2010—1830	1810—2290	3860	1372	1740	2400
Ассоциирующие осадки	Кр. гл.	—	Кор. обл.	Кор. обл.	Кр. гл.	Вулк. пор.	Вулк. пор.	—
Пробоотборник	Ковш	Драга	Драга	Драга	Драга	Драга	Драга	Драга
Диаметр конкреции, *см*	1,5—6	5 *см* корка	2 *см* корка	1 *см* корка	Корка	3 × 3 × 3	3 × 2 × 2	2 × 2,5 × 3
Удельный вес	—	—	2,39	—	—	2,45	2,16	—
Анализируемая часть конкреции	4 *см* конкреции	—	Произв. часть	Произв. часть	Наружиые 0,5 *см*	Произв. часть	Произв. часть	Произв. часть
Химический анализ, весовые%								
Al_2O_3	5,23	0,9	4,2	3,4	4,3	1,9	1,9	3,2
SiO_2	13,31	3,6	8,8	10,6	15,1	5,7	7,0	12,8
P	0,17	—	0,138	0,082	—	0,074	0,031	—
K	—	0,2	0,43	0,39	0,52	0,38	0,40	—
Ca	1,79	1,6	8,48	6,85	1,51	2,24	2,07	2,01
Ti	1,06	1,1	1,00	0,89	1,10	1,13	1,13	0,84
Mn	17,2	19,5	13,0	14,4	13,1	22,7	20,5	16,0
Fe	14,4	11,5	10,7	14,05	14,6	13,3	14,5	17,2
Co	0,53	1,05	0,45	0,70	0,42	0,95	0,95	0,73
Ni	0,33	0,42	0,47	0,29	0,30	0,60	0,42	0,25
Cu	—	0,11	0,19	0,072	0,17	0,15	0,10	0,04
Zn	—	—	0,057	0,04	0,043	0,062	0,062	0,053
Sr	—	0,11	0,17	0,14	0,12	0,14	0,15	0,12
Mo	—	0,039	0,049	0,043	0,027	0,071	0,060	0,025
Ba	—	0,15	0,56	0,43	0,61	0,58	0,50	0,46
Pb	—	0,15	0,19	0,20	0,22	0,23	0,24	0,19
H_2O	—	—	22,5	19,4	25,2	23,9	28,2	20,6
Потери при прокаливании	27,72	34,5	—	—	—	—	—	—
Источник	Скорнякова и др., 1962	Goldberg, Menard, 1960 (личн. сообщ.)						
Приведенный анализ								
Mn	32,0	28,7	26,9	26,4	24,5	33,2	32,6	25,2
Fe	26,8	16,9	22,2	25,8	27,4	19,5	23,0	27,2
Co	0,98	1,54	0,93	1,28	0,79	1,39	1,51	1,15
Ni	0,61	0,62	0,97	0,53	0,56	0,88	0,67	0,40
Cu	—	0,16	0,39	0,13	0,32	0,22	0,17	0,06
Pb	—	0,22	0,39	0,37	0,41	0,34	0,38	0,08

Табл. 30 (продолжение)

Станция	Tet. 27A	Msn G	Chal. 264	Msn 150G	Msn 153P	Msn 153P	Car. 78	MP 5
Широта	13°05′ с	14°11′ с	14°19′ с	10°59′ с	13°07′ с	13°07′ с	16°15′ с	14°22′ с
Долгота	163°10′ з	161°08′ з	152°37′ з	142°37′ з	138°56′ з	138°56′ з	137°06′ з	133°07′ з
Глубина, *м*	5413	5652	5494	4978	4927	4927	4553	—
Ассоциирующие осадки	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	(в колонке грунта на глубине 26 *см*)	Кр. гл.	Кр. гл.
Пробоотборник	Драга	Трубка	Трал	Трубка	Трубка		Дночерпатель	—
Диаметр конкреции, *см*	1,2	0,5—1 × 3	—	1 × 0,8 × 1	1 × 1,2 × 1	—	1	0,5
Удельный вес	—	2,52	—	—	—	—	—	—
Анализируемая часть конкреции	Конкреция в целом	Конкреция в целом	Конкреция в целом	Конкреция в целом	Конкреция в целом	Произв. часть	Конкреция в целом	Наружные 1 *см*
Химический состав, весовые%								
Al_2O_3	7,6	6,1	3,2	7,8	5,1	3,8	5,3	5,4
SiO_2	18.9	12,0	28,2	21,2	13,5	11,0	29,4	15,0
P	—	—	—	—	—	—	—	—
K	—	0,64	—	—	—	—	2,0	0,77
Ca	1,64	1,49	1,54	1,23	1,39	1,57	0,8	1,36
Ti	0,53	0,75	—	0,36	0,31	0,48	0,8	0,09
Mn	18,5	23,3	18,4	17,0	25,0	23,6	10,0	22,9
Fe	10,0	9,2	16,2	6,4	5,1	7,9	8,9	9,2
Co	0,31	0,31	—	0,31	0,33	0,34	0,20	0,45
Ni	0,86	0,98	—	1,23	1,50	0,98	0,46	1,05
Cu	0,65	0,81	—	0,96	1,31	0,86	0,40	0,78
Zn	0,084	0,11	—	0,087	0,12	0,10	0,04	0,11
Sr	0,084	0,080	—	0,075	0,063	0,08	0,07	0,079
Mo	0,031	0,053	—	0,029	0,038	0,047	0,015	0,037
Ba	0,40	0,46	—	0,33	0,36	0,59	0,095	0,51
Pb	0,12	0,085	—	0,10	0,09	0,10	0,11	0,12
H_2O	11,2	18,4	8,9	11,5	13,5	17,4	—	19,3
Потери при прокаливании	—	—	—	—	—	—	21,0	—
Источник			Murray, Renard, 1891				Goldberg, Menard, 1960 (личн. сообщ.)	
Приведенный анализ								
Mn	29,7	36,8	29,4	29,0	36,8	34,8	19,9	38,0
Fe	16,1	14,4	25,8	11,0	7,5	11,6	17,7	15,3
Co	0,50	0,49	—	0,53	0,49	0,50	0,40	0,75
Ni	1,38	1,55	—	2,10	2,20	1,45	0,92	1,74
Cu	1,05	1,28	—	1,64	1,93	1,26	0,80	1,30
Pb	0,13	0,13	—	0,15	0,18	0,14	0,22	0,20

Табл. 30 (продолжение)

Станция	Chub. 2	Cap. 50B	Chub. 1	UNK RR	Trans. 14C	Trans. 14D	SW 48	Acap. 11	Acap. 10
Широта	16°00′ с	14°55′ с	19°00′ с	19°49′ с	19°46′ с	19°20′ с	11°25′ с	10°53′ с	11°38′ с
Долгота	125°01′ з	124°12′ з	121°53′ з	121°44′ з	114°44′ з	114°12′ з	113°48′ з	105°07′ з	103°48′ з
Глубина, *м*	4354	4270	4138	4320	3438	3480	4085	3275	3500
Ассоциирующие осадки	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	—	—
Пробоотборник	Трубка	Трубка	Трубка	Драга	Трубка	Трубка	Трубка	Трубка	Трубка
Диаметр конкреции, *см*	0,1	—	0,1	1—1,5	1 × 3 × 2	3 × 3 × 1	—	1	0,1
Удельный вес	—	—	—	2,8	2,43	2,70	—	—	—
Аиализируемая часть конкреции	—	Произв. часть	Коикреция в целом	Конкреция в целом	Произв. часть	Произв. часть	—	Коикреция в целом	—
Химический состав, весовые%									
Al_2O_3	6,4	6,1	5,8	7,1	4,8	5,0	3,6	12,5	6,9
SiO_2	15,9	16,1	14,7	16,8	12,7	13,1	9,0	28,5	23,8
P	—	—	—	0,089	—	—	—	—	—
K	0,88	0,82	0,74	1,04	0,60	0,65	0,48	0,65	0,65
Ca	1,39	1,19	1,34	1,27	1,50	1,44	1,79	2,97	12,6
Ti	0,44	0,33	0,52	0,59	0,48	0,36	0,66	0,14	0,22
Mn	23,8	22,4	22,4	21,4	21,2	22,6	23,2	3,4	1,7
Fe	7,3	7,6	9,5	9,6	12,0	10,2	11,5	15,5	6,3
Co	0,27	0,39	0,40	0,36	0,22	0,23	0,21	0,03	0,013
Ni	1,22	1,15	1,16	1,09	0,93	1,09	1,01	0,036	0,045
Cu	1,05	1,25	0,87	0,76	0,61	0,71	0,66	0,078	0,076
Zn	0,14	0,11	0,10	0,086	0,083	0,11	0,086	0,019	0,057
Sr	0,078	0,074	0,090	0,092	0,10	0,084	0,11	0,17	0,12
Mo	0,049	0,052	0,052	0,046	0,047	0,041	0,061	0,006	0,018
Ba	0,52	0,42	0,70	0,57	0,46	0,61	0,56	0,70	0,71
Pb	0,082	0,11	0,14	0,12	0,098	0,053	0,12	0,090	0,082
H_2O	17,9	18,3	19,7	20,3	20,5	20,4	23,2	14,0	20,0
Источник									
Приведенный анализ									
Mn	39,8	37,7	37,5	38,3	34,2	36,8	36,2	7,6	7,8
Fe	12,2	12,8	15,9	13,1	19,4	16,1	17,9	34,5	28,9
Co	0,45	0,66	0,67	0,65	0,36	0,37	0,33	0,067	0,06
Ni	2,04	1,94	1,94	1,95	1,50	1,77	1,58	0,08	0,21
Cu	1,76	2,10	1,46	1,36	0,99	1,15	1,03	0,17	0,35
Pb	0,14	0,19	0,23	0,22	0,16	0,086	0,19	0,20	0,38

Табл. 30 (продолжение)

Станция	Msn K	Msn J	Msn 139D	Alb. 13	Chub. 19	Chub. 39	DWBG 147B	Alb. 4622
Широта	6°03′ с	7°47′ с	0°45′ ю	9°57′ с	7°41′ с	8°09′ с	1°27′ с	6°21′ с
Долгота	170°00′ з	168°00′ з	147°36′ з	137°47′ з	125°37′ з	125°20′ з	116°13′ з	81°44′ з
Глубина, *м*	5400	4994	3340	4930	4416	4360	4000	1061
Ассоциирующие осадки	Кр. гл.	Кр. гл.	Изв. ил	Кр. гл.	Рад. ил	Рад. ил	Изв. ил	Тер. ос.
Пробоотборник	Трубка	Трубка	Драга	Трал	Трубка	Трубка	Трубка	Драга
Диаметр конкреций, *см*	1,5 × 1,5	2 × 2,5 × 2,5	1—5	10—16	0,6	1,0	1 × 1,5 × 1,5	3 × 4 × 1,5
Удельный вес	2,70	2,28	2,07	2,53	—	—	—	2,34
Анализируемая часть конкреции	Произв. часть	Произв. часть	Произв. часть	Произв. часть	0,5 конкреции	Произв. часть	Конкреция в целом	Произв. часть
Химический состав, весовые %								
Al_2O_3	6,0	3,3	1,3	5,7	8,7	4,2	1,7	4,3
SiO_2	11,3	9,4	7,6	13,0	30,7	12,5	7,5	15,5
P	—	—	—	0,052	—	—	—	0,253
K	0,54	0,41	0,35	0,79	2,05	0,72	—	0,40
Ca	1,46	1,73	1,98	1,47	0,72	1,51	1,8	1,70
Ti	0,25	1,23	1,01	0,44	0,18	0,18	0,3	0,47
Mn	29,0	20,2	18,6	29,8	9,3	28,1	18,8	15,1
Fe	5,25	13,8	17,3	4,8	9,2	6,3	12,6	17,7
Co	0,16	0,39	0,44	0,20	0,09	0,18	0,05	0,36
Ni	1,54	0,60	0,32	1,36	0,40	1,16	0,76	0,25
Cu	1,90	0,43	0,11	1,20	0,55	1,36	0,47	0,05
Zn	0,16	0,069	0,060	0,12	0,093	0,15	0,04	0,043
Sr	0,057	0,12	0,14	0,070	0,055	0,067	0,10	0,15
Mo	0,052	0,042	0,054	0,054	0,043	0,047	0,03	0,037
Ba	0,23	0,59	0,49	0,61	0,18	0,45	0,18	0,45
Pb	0,053	0,11	0,12	0,055	0,08	0,058	0,045	0,082
H_2O	17,7	24,3	28,0	16,2	16,5	19,0	—	20,1
Потери при прокаливании	—	—	—	22,0	—	—	31,0	26,0
Источник							Goldberg, Menard, 1960 (личн. сообщ.)	
Приведенный анализ								
Mn	44,6	33,7	29,5	45,3	21,1	43,7	28,6	25,2
Fe	8,1	21,9	27,4	7,3	20,9	9,8	19,2	29,4
Co	0,25	0,62	0,70	0,30	0,22	0,28	0,076	0,60
Ni	2,37	0,95	0,51	2,07	0,91	1,80	1,16	0,42
Cu	2,92	0,68	0,17	1,83	1,25	2,12	0,72	0,083
Pb	0,082	0,17	0,19	0,084	0,18	0,09	0,068	0,14

Табл. 30 (продолжение)

Станция	DWBD 2	Chub. 5	Chub. 3	Вит. 3996а	Msn 148G	Вит. 3809	Msn 128G	Msn 128G
Широта	10°26′ с	13°03′ с	15°00′ с	4°57′ с	9°06′ с	3°17′ ю	13°53′ ю	13°53′ ю
Долгота	130°38′ з	125°29′ з	125°26′ з	135°30′ в	145°18′ з	172°52′ з	150°35′ з	150°35′ з
Глубина, *м*	4890	4440	4380	4580	5400	5329	3623	3625
Ассоциирующие осадки	Рад. ил	Кр. гл.	Кр. гл.	Глоб. ил	Кр. гл.	Кр. гл.	Кор. п.	(Конкреция из нижних 14 *см* колонки осадка)
Пробоотборник	Драга	Трубка	Трубка	Трал	Трубка	Трал	Трубка	
Диаметр конкреции, *см*	4 × 3 × 1	—	1	5—9	1,5 × 2,5 × 2,7	2,5	3 × 3 × 2	
Удельный вес	2,56	—	—	—	—	—	—	
Анализируемая часть конкреции	0,5 конкреции	Конкреция в целом	Произв. часть	Наружный слой	Произв. часть	Конкреция в целом	Произв. часть	Произв. часть
Химический состав, весовые %								
Al_2O_3	6,3	7,5	5,3	4,96	5,1	6,31	3,2	4,2
SiO_2	15,7	20,8	12,6	15,31	13,6	14,71	8,9	11,7
P	0,052	—	—	0,14	—	0,19	—	—
K	0,86	0,98	0,69	—	—	—	—	—
Ca	1,46	1,18	1,42	2,01	1,45	2,15	1,96	1,80
Ti	0,41	0,38	0,74	0,47	0,31	0,46	0,68	0,78
Mn	22,7	22,2	22,2	19,1	26,2	24,4	15,7	14,3
Fe	7,6	6,3	9,7	12,0	5,3	7,2	17,5	17,4
Co	0,26	0,32	0,38	0,20	0,26	0,24	0,43	0,43
Ni	1,25	1,06	1,00	0,65	1,52	0,75	0,31	0,31
Cu	1,21	1,06	0,82	—	1,27	—	0,21	0,24
Zn	0,11	0,088	0,081	—	0,12	—	0,053	0,060
Sr	0,073	0,056	0,096	—	0,060	—	0,12	0,11
Mo	0,059	0,041	0,054	—	0,043	—	0,028	0,022
Ba	0,59	0,74	0,67	—	0,38	—	0,41	0,39
Pb	0,075	0,078	0,17	—	0,09	—	0,13	0,13
H_2O	19,0	17,4	20,4	—	14,9	—	17,4	19,6
Потери при прокаливании	—	—	—	25,97	—	21,77	—	—
Источник				Скорнякова и др., 1962		Скорнякова и др., 1962		
Приведенный анализ								
Mn	38,5	41,0	36,0	35,4	39,5	42,7	22,3	2.2
Fe	12,9	11,6	15,7	22,4	8,0	12,6	24,8	27,0
Co	0,44	0,59	0,62	0,37	0,39	0,42	0,61	0,67
Ni	2,12	1,95	1,62	1,20	2,28	1,31	0,44	0,48
Cu	2,05	1,95	1,33	—	1,91	—	0,30	0,37
Pb	0,14	0,14	0,28		0,18	—	0,075	0,09

Табл. 30 (продолжение)

Станция	Msn S	Msn Q	Chal. 274	Alb. 4721	Alb. 4711	Alb. 4660	Alb. 4658	Alb. 4656
Широта	9°00′ ю	7°03′ ю	7°25′ ю	8°08′ ю	7°48′ ю	9°56′ ю	8°30′ ю	6°55′ ю
Долгота	171°28′ в	174°12′ в	152°15′ з	104°11′ з	94°06′ з	87°30′ з	85°36′ з	83°34′ з
Глубина, *м*	5000	5378	5040	3820	4100	4440	4330	4060
Ассоциирующие осадки	Кр. гл.	Кр. гл.	Рад. ил	Изв. ил	Изв. ил	Кр. гл.	Рад. ил	Зел. ил
Пробоотборник	Драга	Трубка	Трал	Трал	Трал	Трал	Трал	Трал
Диаметр конкреции, *см*	0,5—4	1,5	5 × 10 × 10	2—8	3—15	4—18	8—12	4 × 8 × 10
Удельный вес	2.14	2,54	—	2,58	2,69	2,48	2,97	2,52
Анализируемая часть конкреции	Конкреция в целом	0,5 конкреции	Конкреция в целом	Конкреция в целом	Произв. часть	Произв. часть	Произв. часть	Произв. часть
Химический состав, весовые %								
Al_2O_3	7,8	7,6	0,6	2,5	3,4	4,1	2,9	8,4
SiO_2	15,6	13,8	11,4	10,0	7,9	9,5	6,3	44,0
P	—	—	0,07	0,113	0,101	0,041	0,026	0,020
K	0,52	0,42	—	0,49	0,62	0,98	0,89	1,54
Ca	1,84	1,45	2,11	1,39	1,74	1,07	1,24	0,69
Ti	0,42	1,02	—	0,14	0,20	0,10	0,06	0,11
Mn	19,5	15,7	35,3	23,0	36,5	39,1	42,3	9,6
Fe	11,1	15,5	7,4	14,3	3,68	1,98	0,83	7,71
Co	0,13	0,26	—	0,55	0,050	0,030	0,006	0,027
Ni	0,63	0,45	—	1,00	1,10	0,57	0,14	0,11
Cu	0,71	0,45	0,67	0,70	0,57	0,30	0,13	0,19
Zn	0,12	0,060	—	0,11	0,13	0,074	0,043	0,067
Sr	0,083	0,10	—	0,082	0,055	0,048	0,039	0,043
Mo	0,021	0,037	—	0,032	0,038	0,041	0,045	0,022
Ba	0,22	0,41	—	0,50	0,59	0,73	0,26	0,42
Pb	0,080	0,13	—	0,050	0,011	0,004	0,022	0,078
H_2O	19,4	21,8	11,4	17,8	16,2	17,9	13,9	11,9
Потери при прокаливании	—	—	—	26,5	21,5	23,5	—	18,5
Источник			Murray, Renard, 1891					
Приведенный анализ								
Mn	34,2	27,6	45,1	33,0	50,4	57,1	55,0	26,9
Fe	19,4	27,3	9,5	20,5	5,1	2,9	1,1	21,6
Co	0,23	0,46	—	0,079	0,069	0,043	0,008	0,078
Ni	1,10	0,79	—	1,43	1,52	0,83	0,18	0,31
Cu	1,24	0,79	0,86	1,00	0,79	0,43	0,17	0,53
Pb	0,14	0,23	—	0,072	0,015	0,006	0,029	0,22

Табл. 30 (продолжение)

Станция	Chal. 276	Alb. 173	DWBD 4	DWBD 16	Alb. 31	Car. 46	DWHD 15	DWBG 19	DWBG 17
Широта	13°28′ ю	18′55′ ю	17° ю	16°29′ ю	12°24′ ю	17°36′ ю	15°23′ ю	14°59′ ю	12°51′ ю
Долгота	149°30′ з	146°23′ з	146° з	145°33′ з	144°15′ з	141°55′ з	136°18′ з	136°02′ з	135°13′ з
Глубина, *м*	4300	4460	1700	1270	4840	2132	4480	4465	4318
Ассоциирующие осадки	Кр. гл.	Кр. гл.	Кор. обл.	Кор. обл.	Кр. гл.	Изв. ил	Изв. ил	Кр. гл.	Кр. гл.
Пробоотборник	Трал	Трал	Драга	Драга	Трал	—	Драга	Трубка	Трубка
Диаметр конкреции, *см*	2	4 × 6—10	3 × 4 × 7	1—5	1	1	0,5 × 3 × 3	0,5—1	0,5
Удельный вес	2,57	2,40	2,31	2,38	—	—	2,35	2,38	—
Анализируемая часть конкреции	Произв. часть	Произв. часть	Произв. часть	Конкреция в целом	Конкреция в целом	Конкреция в целом	Произв. часть	Произв. часть	Конкреция в целом
Химический состав, весовые %									
Al_2O_3	5,3	6,4	0,7	1,3	7,0	2,1	8,6	13,9	4,3
SiO_2	12,5	13,4	1,5	2,8	14,6	6,9	15,8	30,4	10,1
P	0,127	0,213	0,122	0,171	—	—	0,223	—	—
K	0,58	0,50	0,34	0,32	1,2	0,35	1,44	1,95	0,4
Ca	1,87	2,08	3,14	2,92	1,2	2,0	1,39	0,90	1,6
Ti	0,88	1,20	1,11	1,18	0,5	1,0	0,29	0,64	0,3
Mn	21,6	15,0	23,2	22,4	19,3	16,0	20,3	12,0	23,9
Fe	12,0	16,1	12,6	13,8	7,9	16,2	8,1	9,8	7,0
Co	0,35	0,50	1,53	1,10	0,15	0,49	0,12	0,12	0,085
Ni	0,77	0,23	0,58	0,58	0,81	0,34	1,17	0,77	1,46
Cu	0,35	0,17	0,095	0,17	0,61	0,09	1,07	0,53	0,92
Zn	0,071	0,057	0,062	0,067	0,03	0,035	0,12	0,083	0,046
Sr	0,11	0,12	0,15	0,16	0,05	0,077	0,067	0,040	0,032
Mo	0,043	0,031	0,050	0,056	0,034	0,035	0,041	0,018	0,03
Ba	0,25	0,54	0,66	0,51	0,11	0,091	0,24	0,22	0,19
Pb	0,13	0,12	0,28	0,25	0,032	0,07	0,060	0,038	0,028
H_2O	23,6	17,7	24,5	27,5	—	—	20,3	14,2	—
Потери при прокаливании	—	22,5	35,0	36,0	19,5	30,0	22,5	22,0	23,0
Источник					Goldberg, Menard, 1960 (личн. сообщ.)	Goldberg, Menard, 1960 (личн. сообщ.)			Goldberg, Menard, 1960 (личн. сообщ.)
Приведенный анализ									
Mn	36,9	24,0	31,7	32,8	29,8	23,2	36,7	28,9	34,4
Fe	20,5	25,8	17,2	20,2	12,2	23,5	14,6	23,6	10,1
Co	0,60	0,80	2,09	1,61	0,23	0,71	0,22	0,29	0,12
Ni	1,32	0,37	0,79	0,85	1,25	0,49	2,12	1,86	2,10
Cu	0,60	0,27	0,13	0,25	0,94	0,13	1,94	1,28	1,32
Pb	0,22	0,19	0,38	0,37	0,049	0,10	0,11	0,092	0,040

Табл. 30 (продолжение)

Станция	Alb. 4701	Alb. 4662	Alb. 4681	Alb. 4676	Chal. 281	DWBG 37	Alb. 4685	DWHD 72
Широта	19°12′ ю	11°14′ ю	18°47′ ю	14°29′ ю	22°21′ ю	29°09′ ю	21°36′ ю	25°31′ ю
Долгота	102°24′ з	89°35′ з	89°26′ з	81°24′ з	150°17′ з	143°01′ з	96°56′ з	85°14′ з
Глубина, *м*	4150	4460	4390	4970	4365	4120	4040	920
Ассоциирующие осадки	Кр. гл.	Рад. ил	Кр. гл.	Изв. ил	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кор. обл.
Пробоотборник	Трал	Трал	Трал	Трал	Трал	Трубка	Трал	Драга
Диаметр конкреции, *см*	0,5 × 2 × 2	1—10	2—3	5—6	1	2 × 4 × 4	0,5—2	2—3
Удельный вес	—	2,41	2,50	2,46	—	—	2,67	3,07
Анализируемая часть конкреции	Конкреция в целом	Произв. часть	Произв. часть	Произв. часть	Конкреция в целом	Произв. часть	Конкреция в целом	Произв. часть
Химический состав, весовые %								
Al_2O_3	3,8	4,6	5,0	,2	3,2	3,8	8,3	1,3
SiO_2	17,5	12,2	10,0	17,1	22,7	11,6	19,7	0,70
P	—	0,161	0,040	0,377	—	—	0,132	0,430
K	1,4	0,71	0,65	0,73	—	0,5	1,23	1,20
Ca	1,0	1,40	1,72	1,77	1,81	3,1	1,40	1,73
Ti	0,17	0,35	0,34	0,21	—	0,63	0,72	0,21
Mn	17,2	25,1	26,6	23,4	14,1	12,7	15,5	42,3
Fe	11,6	8,88	8,80	7,75	21,2	15,5	10,6	2,47
Co	0,16	0,13	0,24	0,053	—	0,26	0,18	0,17
Ni	1,52	1,11	1,26	1,25	—	0,33	1,09	0,26
Cu	0,59	0,78	0,76	0,80	—	0,16	0,62	0,15
Zn	—	0,095	0,14	0,11	—	—	0,10	0,052
Sr	0,041	0,092	0,077	0,064	—	0,06	0,066	0,090
Mo	0,043	0,033	0,047	0,058	—	0,024	0,033	0,043
Ba	0,22	0,59	0,41	0,27	—	0,08	0,32	0,79
Pb	0,052	0,060	0,082	0,049	—	0,08	0,082	0,062
H_2O	—	16,3	18,6	18,3	—	—	19,0	12,8
Потери при прокаливании	20,0	23,5	26,5	22,0	16,0	28,5	—	—
Источник	Goldberg, Menard, 1960 (личн. сообщ.)				Murray, Renard, 1891	Goldberg, Menard, 1960 (личн. сообщ.)		
Приведенный анализ								
Mn	26,6	37,5	40,0	40,8	23,0	19,2	28,9	49,7
Fe	17,9	13,3	13,3	1,35	34,6	23,5	19,8	2,9
Co	0,25	0,19	0,36	0,092	—	0,39	0,33	0,20
Ni	0,35	1,66	1,90	2,18	—	0,50	2,03	0,31
Cu	0,91	1,17	1,14	1,40	—	0,24	1,16	0,18
Pb	0,080	0,090	0,12	0,085	—	0,12	0,15	0,073

Табл. 30 (продолжение)

Станция	DWBG 40	Msn 121G	Msn 121G	Msn 125G	Msn 126G	Msn 126G	Msn 116P	Msn 116P
Широта	31°13′ ю	29°35′ ю	29°35′ ю	26°01′ ю	24°41′ ю	24°41′ ю	35°50′ ю	35°50′ ю
Долгота	141°12′ з	158°58′ з	158°58′ з	155°59′ з	154°45′ з	154°45′ з	163°01′ з	163°01′ з
Глубина, *м*	4280	5252	5252	5038	4542	4542	4950	4950
Ассоциирующие осадки	Изв. ил	Кр. гл.	(Конкреция из нижних 48 *см* колонки грунта)	Кр. гл.	Кр. гл.	(Конкреция с глубины 29 *см* осадка)	Кр. гл.	Кр. гл.
Пробоотборник	Трубка	Трубка		Трубка	Трубка		Трубка	(Конкреция с глубины 98 *см* осадка)
Диаметр конкреции, *см*	—	1,5 × 1,5 × 2,4		3 × 3,5 × 4	1 × 3 × 3		—	
Удельный вес	—	—		—	—		—	
Анализируемая часть конкреции	—	0,5 конкр.	Произв. часть	Произв. часть	Произв. часть	Наружные 5 *см*	—	
Химический состав, весовые %								
Al_2O_3	2,6	6,4	5,9	4,7	4,1	4,1	11,3	5,0
SiO_2	6,9	14,9	13,5	12,6	9,5	10,9	25,4	16,0
P	—	—	—	—	—	—	—	—
K	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca	1,5	0,96	1,19	1,37	1,73	1,69	0,94	1,34
Ti	0,9	0,86	0,89	0,98	0,88	0,97	0,24	0,68
Mn	14,3	12,8	13,4	14,1	15,7	14,0	17,8	14,1
Fe	18,2	17,8	18,4	18,2	17,0	18,9	5,2	17,1
Co	0,29	0,49	0,54	0,73	0,57	0,58	0,20	0,35
Ni	0,24	0,29	0,33	0,32	0,41	0,27	1,08	0,30
Cu	0,12	0,20	0,23	0,14	0,26	0,31	0,79	0,13
Zn	—	0,06	0,056	0,052	0,063	0,059	0,12	0,05
Sr	0,10	0,081	0,089	0,093	0,10	0,11	0,055	0,10
Mo	0,035	0,023	0,021	0,020	0,025	0,021	0,019	0,022
Ba	0,12	0,56	0,68	0,72	0,65	0,62	0,22	0,60
Pb	0,069	0,16	0,17	0,18	0,15	0,16	0,10	0,19
H_2O	—	16,5	17,1	16,4	18,7	17,4	10,2	18,3
Потери при прокаливании	31,5	—	—	—	—	—	—	—
Источник	Goldberg, Menard, 1960 (личн. сообщ.)							
Приведенный анализ								
Mn	21,7	20,6	21,1	18,5	23,2	20,7	33,5	23,2
Fe	27,6	28,6	29,0	23,9	25,1	28,0	9,8	28,2
Co	0,44	0,79	0,85	0,96	0,86	0,86	0,38	0,58
Ni	0,36	0,47	0,52	0,42	0,60	0,40	2,04	0,50
Cu	0,18	0,32	0,36	0,18	0,37	0,46	1,49	0,21
Pb	0,10	0,10	0,09	0,068	0,09	0,087	0,22	0,08

Табл. 30 (продолжение)

Станция	DWBG 43	Chal. 285	DWBG 47	DWBG 47	DWBG 46	DWBG 48	DWBG 48	Chal. 286
Широта	34°01′ ю	32°36′ ю	36°33′ ю	36°33′ ю	36°23′ ю	37°05′ ю	37°05′ ю	33°29′ ю
Долгота	138°55′ з	137°43′ з	137°24′ з	137°24′ з	137°15′ з	137°00′ з	137°00′ з	133°22′ з
Глубина, *м*	4721	4350	4700	4700	4680	4940	4940	4270
Ассоциирующие осадки	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.
Пробоотборник	Трубка	Трал	Трубка	(Конкреция с глубины 72 *см* осадка)	Трубка	Трубка	(Конкреция с глубины 48 *см* осадка)	Трал
Диаметр конкреции, *см*	0,5 × 2 × 2	3	2 × 1,5 × 2		2,5 × 2,5 × 2,5	1,5 × 1,5 × 3		0,5
Удельный вес	—	—	—		—	—		—
Анализируемая часть конкреции	Произв. часть	Конкреция в целом	0,5 конкреции		Произв. часть	Конкреция в целом		Конкреция в целом
Химический состав, весовые %								
Al_2O_3	5,4	5,5	6,2	5,6	4,2	4,9	3,5	2,8
SiO_2	16,1	13,4	18,8	15,5	12,2	12,3	8,9	20,0
P	—	0,057	—	—	—	—	—	0,14
K	0,3	0,21	—	—	—	—	—	—
Ca	2,2	1,65	1,44	1,18	1,50	1,35	1,81	2,3
Ti	1,4	0,078	0,57	0,48	0,61	0,48	0,31	—
Mn	19,6	16,7	14,1	18,1	18,7	18,9	20,2	24,1
Fe	21,7	10,1	12,4	10,5	13,0	11,2	12,6	12,5
Co	0,45	0,22	0,36	0,34	0,38	0,38	0,16	—
Ni	0,50	0,77	0,64	1,10	0,69	0,91	0,82	—
Cu	0,21	0,30	0,29	0,50	0,33	0,43	0,35	—
Zn	0,04	0,08	0,067	0,086	0,069	0,079	0,088	—
Sr	0,10	0,017	0,088	0,079	0,097	0,084	0,093	—
Mo	0,037	0,067	0,023	0,028	0,029	0,033	0,038	—
Ba	0,13	0,11	0,48	0,54	0,68	0,58	0,34	—
Pb	0,11	0,047	0,14	0,14	0,16	0,15	0,10	—
H_2O	—	29,95	16,7	15,2	17,2	18,7	19,1	15,5
Потери при прокаливании	29,5	—	—	—	—	—	—	—
Источник	Goldberg, Menard, 1960 (личн. сообщ.)	Murray, Renard, 1891						Murray, Renard, 1891
Приведенный анализ								
Mn	35,7	30,6	24,2	28,4	28,2	29,5	29,5	45,0
Fe	39,6	18,5	21,5	16,5	19,6	17,5	18,4	23,4
Co	0,82	0,40	0,62	0,53	0,57	0,59	0,23	—
Ni	0,91	1,41	1,10	1,58	1,04	1,42	1,20	—
Cu	0,38	0,55	0,50	0,84	0,50	0,67	0,51	—
Pb	0,20	0,086	0,11	0,13	0,10	0,12	0,13	—

Табл. 30 (продолжение)

Станция	Chal. 289	Chal. 293	Chal. 297	DWHD 55	Chal. 299	DWBG 52	DWBG 52	DWBG 54
Широта	39°41′ ю	39°04′ ю	37°29′ ю	37°04′ ю	33°31′ ю	40°36′ ю	40°36′ ю	41°24′ ю
Долгота	131°23′ з	105°05′ з	83°07′ з	81°05′ з	74°43′ з	132°49′ з	132°49′ з	129°06′ з
Глубина, *м*	4665	3705	3245	4000	3950	5120	5120	4880
Ассоциирующие осадки	Кр. гл.	Изв. ил	Изв. ил	Изв. ил	Сил. ил	Кр. гл.	(Конкреция с глубины 39 *см* осадка)	Кр. гл.
Пробоотборник	Трал	Трал	Трал	Драга	Трал	Трубка		Трубка
Диаметр конкреции, *см*	6	2	2 × 2 × 2	2—3	3—4	1 × 1 × 1,5		2—3
Удельный вес	2,54	—	—	—	—	—	—	2,41
Анализируемая часть конкреции	Конкреция в целом	Конкреция в целом	Произв. часть	—	—	Конкреция в целом	Конкреция в целом	Произв. часть
Химический состав, весовые %								
Al_2O_3	6,2	3,2	6,4	5,3	4,7	5,2	4,5	6,3
SiO_2	11,8	16,7	14,3	13,1	12,2	14,6	12,7	14,8
P	0,08	0,14	—	—	—	—	—	—
K	0,64	—	—	0,3	0,6	—	—	0,62
Ca	1,97	2,73	1,40	1,2	1,3	1,21	1,31	1,51
Ti	0,88	—	0,20	0,22	0,14	0,57	0,47	1,04
Mn	20,7	23,8	17,2	19,1	29,0	18,6	21,6	19,6
Fe	12,0	14,6	12,7	7,1	2,5	10,3	8,1	11,7
Co	0,31	—	0,12	0,08	0,008	0,43	0,40	0,39
Ni	0,82	—	0,78	1,2	0,15	0,89	0,90	0,80
Cu	0,41	—	0,45	0,52	0,15	0,47	0,88	0,37
Zn	0,083	—	0,099	0,03	0,07	0,077	0,083	0,083
Sr	0,10	—	0,080	0,037	0,02	0,080	0,073	0,10
Mo	0,038	—	0,025	0,046	0,047	0,035	0,041	0,034
Ba	0,44	—	0,26	0,065	0,20	0,66	0,69	0,80
Pb	0,11	—	0,10	0,037	0,016	0,16	0,14	0,20
H_2O	20,8	11,2	14,9	—	11,8	14,9	16,0	20,3
Потери при прокаливании	—	—	—	28,0	18,0	—	—	—
Источник		Murray, Renard, 1891		Goldberg, Menard, 1960 (личн. сообщ.)	Goldberg, Menard, 1960 (личн. сообщ.)			
Приведенный анализ								
Mn	33,8	33,4	26,8	32,2	40,6	28,5	32,4	33,5
Fe	19,6	20,5	19,7	12,0	3,5	15,8	12,1	20,0
Co	0,51	—	0,19	0,13	0,011	0,66	0,60	0,067
Ni	1,34	—	1,21	2,02	0,21	1,36	1,35	1,37
Cu	0,67	—	0,70	0,88	0,21	0,72	1,32	0,63
Pb	0,18	—	0,15	0,062	0,022	0,25	0,12	0,34

Табл. 30 (продолжение)

Станция	DWBG 56	DWBG 58	DWBG 7	DWHD 47	DWHD 47b	DWBG 78	Cnal. 302
Широта	42°16′ ю	43°07′ ю	46°44′ ю	41°59′ ю	41°59′ ю	44°08′ ю	42°43′ ю
Долгота	125°50′ з	125°23′ з	123°01′ з	102°01′ з	102°01′ з	100°58′ з	82°11′ з
Глубина, *м*	4560	4640	4100	4200	4200	4100	2156
Ассоциирующие осадки	Кр. гл.	Кр. гл.	Изв. ил	Изв. ил	Изв. ил	Изв. ил	Изв. ил
Пробоотборник	Трубка	Трубка	Драга	Драга	Драга	Трубка	Трал
Диаметр конкреции, *см*	1,0	1,0	1	2—6	—	1—2	—
Удельный вес	—	—	2,41	2,42	—	—	—
Анализируемая часть конкреции	Конкреция в целом	Конкреция в целом	Произв. часть	Произв. часть	Наружный слой	Конкреция в целом	—
Химический состав, весовые %							
Al_2O_3	3,9	5,7	7,6	5,7	4,90	3,2	2,8
SiO_2	10,3	21,3	20,7	11,1	10,06	8,8	11,8
P	—	—	0,080	0,097	—	—	—
K	—	—	1,12	0,67	0,86	—	0,2
Ca	1,53	1,48	1,47	1,57	2,39	1,5	1,7
Ti	0,54	0,31	0,69	0,37	0,39	0,35	0,4
Mn	22,6	20,1	16,2	24,5	24,2	19,5	12,9
Fe	9,1	6,4	9,6	9,6	9,9	9,9	19,4
Co	0,40	0,25	0,23	0,13	0,20	0,10	0,08
Ni	1,10	1,14	0,86	1,02	0,92	0,67	0,18
Cu	0,45	0,62	0,46	0,59	0,18	0,32	0,11
Zn	0,093	0,090	0,083	0,12	—	0,04	0,04
Sr	0,080	0,074	0,062	0,089	—	0,05	0,12
Mo	0,033	0,029	0,036	0,054	—	0,031	0,04
Ba	0,56	0,30	0,30	0,38	—	0,08	0,12
Pb	0,16	0,13	0,15	0,065	0,074	0,048	0,031
H_2O	19,0	15,4	16,5	19,3	19,52	—	—
Потери при прокаливании	—	—	—	—	—	33,0	27,0
Источник					Скорнякова и др., 1962	Goldberg, Menard, 1960 (личн. сообщ.)	Goldberg, Menard, 1960 (личн. сообщ.)
Приведенный анализ							
Mn	33,8	31,6	29,4	38,3	37,0	31,4	19,7
Fe	13,6	10,1	17,4	15,0	15,2	16,0	29,7
Co	0,60	0,39	0,42	0,20	0,30	0,16	0,12
Ni	1,65	1,80	1,56	1,59	1,41	1,08	0,28
Cu	0,68	0,97	0,83	0,92	0,27	0,52	0,17
Pb	0,14	0,14	0,27	0,10	0,11	0,077	0,047

Табл. 30 (продолжение)

Станция	Msn 85G	Msn 85G	v. 16—34	Msn 90G	Msn 91G	Msn 91G
Широта	57°43′ ю	57°43′ ю	54°30′ ю	63°04′ ю	64°11′ ю	64°11′ ю
Долгота	169°12′ в	169°12′ в	163°19′ з	178°29′ в	165°56′ з	165°56′ з
Глубина, *м*	5288	5288	4540	3583	2932	2932
Ассоциирующие осадки	Кр. гл.	(Конкреция с глубины 46 *см* осадка)	—	Крем. ил	Крем. ил	(Конкреция с глубины 11 *см* осадка)
Пробоотборник	Трубка		Драга	Трубка	Трубка	
Диаметр конкреции, *см*	2 × 2 × 3		1 *см* корка	1,5 *мм* корка	0,2 *см* корка	
Удельный вес	—		—	—	—	
Анализируемая часть конкреции	Произв. часть	Конкреция в целом	Произв. часть	Произв. часть	Произв. часть	Произв. часть
Химический состав, весовые %						
Al_2O_3	5,2	4,5	3,7	7,4	4,6	4,7
SiO_2	25,9	26,6	20,9	33,3	24,3	27,8
P	—	—	—	—	—	—
K	—	—	—	—	—	—
Ca	1,44	1,36	1,32	1,79	1,52	1,44
Ti	0,59	0,45	0,61	0,46	0,63	0,58
Mn	10,7	12,3	14,4	8,8	14,8	14,2
Fe	19,2	15,3	14,9	12,4	11,0	10,8
Co	0,17	0,15	0,30	0,14	0,17	0,15
Ni	0,19	0,23	0,37	0,27	0,70	0,68
Cu	0,10	0,17	0,15	0,13	0,29	0,36
Zn	0,047	0,044	0,057	0,058	0,10	0,12
Sr	0,11	0,10	0,10	0,11	0,10	0,10
Mo	0,011	0,007	0,017	0,005	0,011	0,012
Ba	0,44	0,38	0,42	0,25	0,39	0,36
Pb	0,15	0,15	0,17	0,14	0,15	0,15
H_2O	17,7	18,1	16,5	12,2	17,4	—
Потери при прокаливании	—	—	—	—	—	—
Источник						
Приведенный анализ						
Mn	20,8	24,2	20,9	18,7	27,6	28,2
Fe	37,4	30,1	21,6	26,3	20,5	23,0
Co	0,33	0,30	0,44	0,30	0,32	0,30
Ni	0,37	0,45	0,54	0,57	1,30	1,35
Cu	0,19	0,33	0,22	0,28	0,54	0,71
Pb	0,09	0,09	0,085	0,12	0,29	0,30

Для этой цели использовалась установка «Дженерал электрик X.R.D.—5» с вольфрамовой трубкой. Для определения элементов с атомным номером выше, чем у кальция, в качестве диффракционного элемента применялся фтористый литий, а для остальных элементов использовалось устройство типа «E.D.D.T.» с камерой, заполненной гелием. Суммирующий подсчет информации производился при помощи проходящего счетчика (flow counters), соединенного с амплитудно-импульсным анализатором: эти устройства применялись для того, чтобы исключить рентгеновские линии различных порядков, но фиксировать их суммарный эффект. Как показали проведенные исследования, вся аппаратура работала в высшей степени стабильно.

Калибровка аппаратуры проводилась с использованием стандартных образцов руд, приготовленных из чистых окисных форм элементов, тщательно перемешанных с такими количествами элементов, которые обычно встречаются в марганцевых конкрециях. Кроме того, в качестве стандартов использовались также и химически проанализированные образцы марганцевых конкреций. Окончательная проверка производилась следующим образом: к серии специально отобранных образцов добавлялись известные количества определяемых элементов, затем проводилось тщательное определение их в этих образцах как до, так и после подмешивания.

Рассмотрим метод, применявшийся для определения и последующего использования факторов абсорбции (поглощения) и активации относительно линий различных элементов. Все факторы абсорбции и активации были тщательным образом определены на стандартных образцах руд. В случаях применения химически проанализированных образцов конкреций такие методы давали точные результаты по трем основным цифрам. В большинстве случаев эти результаты не выходили за пределы точности химических анализов, выполненных по избранным стандартам.

Малые размеры зерен кристаллитов, слагающих конкреции, и, как правило, однородное распределение элементов в самой конкреции позволили успешно пользоваться методом рентгено-флуоресцентного определения содержаний элементов. Иными словами, своеобразная специфика строения марганцевых руд обусловила простую подготовку образцов для проведения подобных анализов, в то время как подобная задача оказалась бы почти неразрешимой при работе с крупнозернистыми рудами, встречающимися на континентах. Рентгено-флуоресцентные анализы различных срезов одного и того же образца давали всегда близко воспроизводимые результаты.

Таблица 31

Содержание металлов и величины статистических отношений их концентраций в марганцевых конкрециях Тихого океана

Провинция	Статистический показатель	Весовые % в пересчете на бестерригенную основу						Отношение весовых %				
		Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Pb	Mn/Fe	Mn/Ni	Mn/Pb	Ni/Cu	Fe/Co
A	Максимум	35,6	39,5	0,82	0,91	0,61	0,40	1,25	94,3	420	5,0	517
	Минимум	7,6	19,7	0,06	0,08	0,07	0,047	0,22	30,0	21	0,46	37
	Среднее	21,7	28,3	0,35	0,46	0,32	0,21	0,79	53,8	146	2,21	168
AD	Максимум [1]) Минимум Среднее	22,3	26,4	0,69	0,30	0,43	0,28	0,85	74,4	80	0,68	38
B	Максимум	57,1	3,5	0,20	0,83	0,43	0,089	61,8	870	9500	5,7	318
	Минимум	40,6	1,1	0,008	0,06	0,013	0,006	11,6	69	540	1,0	7
	Среднее	49,8	2,3	0,055	0,26	0,14	0,047	29,8	356	2200	3,0	106
BC	Максимум	50,4	13,5	0,36	2,18	1,40	0,12	9,87	45,8	3360	1,92	185
	Минимум	40,0	5,1	0,045	1,52	0,72	0,038	2,82	18,7	333	1,42	37
	Среднее	43,6	10,7	0,15	1,67	0,04	0,070	4,94	28,2	1178	1,61	103
C	Максимум	45,3	25,8	0,75	2,37	2,92	0,52	6,21	59,4	608	2,58	260
	Минимум	15,0	7,3	0,076	0,54	0,44	0,049	0,97	11,3	51	0,64	19
	Среднее	33,3	17,7	0,39	1,52	1,13	0,18	2,14	23,7	261	1,51	60
CD	Максимум	38,3	24,4	1,22	1,94	1,46	0,54	3,41	45,5	860	1,74	38
	Минимум	23,4	10,1	0,47	0,59	0,34	0,04	1,09	15,9	43	0,97	8
	Среднее	31,7	17,5	0,69	1,45	1,09	0,29	1,96	25,4	201	1,36	27
Д	Максимум	33,2	27,4	2,09	0,97	0,39	0,41	1,84	65,0	232	6,1	39
	Минимум	20,2	16,6	0,70	0,37	0,13	0,10	0,90	27,7	60	1,4	8
	Среднее	28,5	22,6	1,21	0,66	0,21	0,30	1,31	45,6	109	3,4	22
Для всех образцов												
	Максимум	57,1	39,5	2,09	2,37	2,92	0,54	61,8	870	9500	6,1	517
	Минимум	7,6	1,1	0,008	0,06	0,013	0,006	0,22	11,3	21	0,46	8
	Среднее	32,4	18,5	0,47	1,14	0,80	0,19	4,11	60,0	431	1,95	74

[1]) В зоне AD-1 взят всего лишь один образец.

Состав марганцевых конкреций в различных районах океана

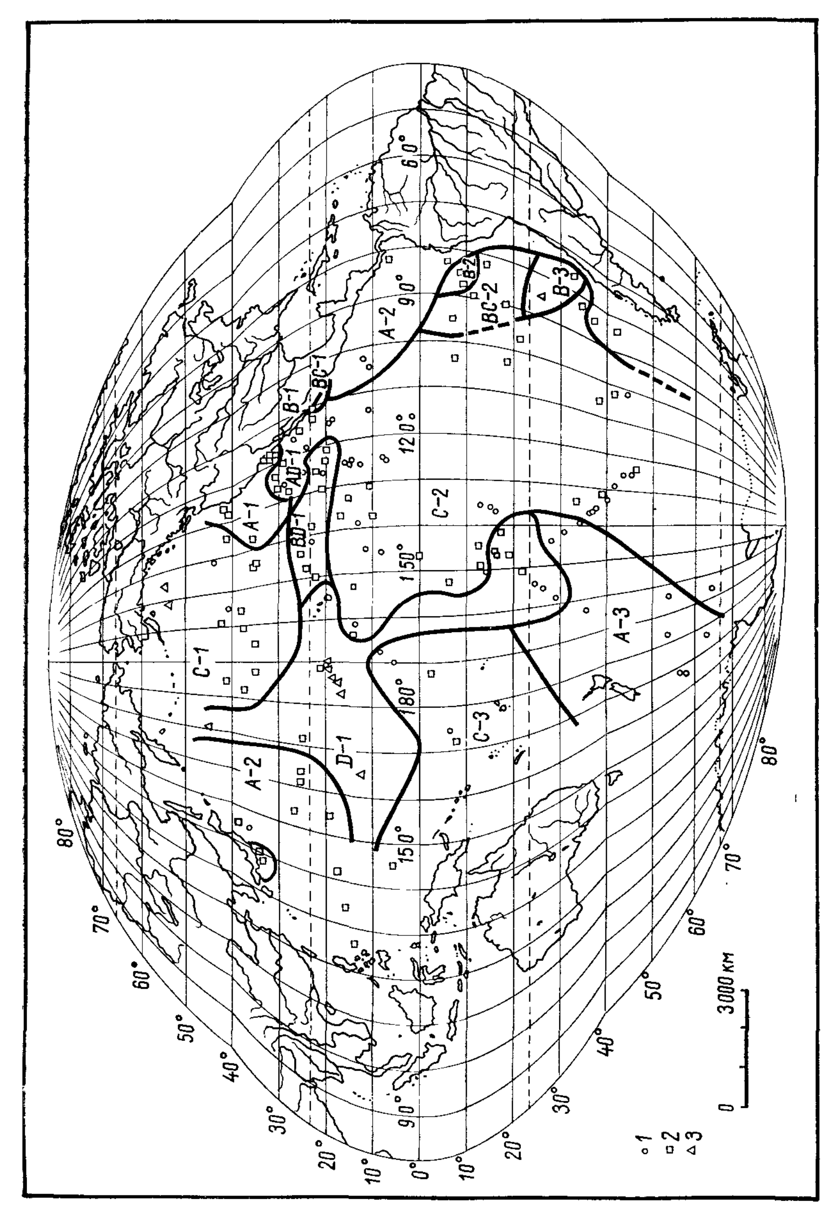
Если нанести на карту Тихого океана данные анализов из табл. 30, то на ней ясно обозначатся региональные различия в составе конкреций. Особенности химического состава конкреций позволяют выделить на схематической карте (рис. 63) океана приблизительные границы провинций, отражающих закономерности изменения состава конкреций по площади дна. Условными знаками на карте обозначены также станции отбора тех образцов конкреций, анализы которых приводятся в табл. 30.

Несмотря на то что приведенные в табл. 30 анализы 166 образцов конкреций едва ли адекватно характеризуют площадь Тихого океана, тем не менее эти данные имеют немаловажное значение, если учесть однородный характер пелагических осадков на этой обширной площади. Вполне очевидно, что проведенные границы тихоокеанских провинций, выделенных по особенностям химического состава конкреций, имеют несколько условный характер. Не исключено также наличие в пределах каждой отдельной провинции некоторых аномалий. Ранее, при первых попытках районирования (Меро, 1960b), была выделена высокомарганцевая область, которая протягивалась в виде полосы вдоль побережья Северной и Южной Америки. Последние данные, включенные в эту книгу, позволили отнести отдельные участки ранее оконтуренной полосы к нескольким различным провинциям. Кроме того, можно полагать, что получение дополнительных данных повлечет за собой изменение границ, показанных на рис. 63.

Вполне понятна условность отнесения конкреций по процентным концентрациям в них определенных элементов к категориям «высоко-» или «низкосодержащих». Например, если в анализе конкреции, рассчитанном на бестерригенную основу, весовые содержания кобальта, никеля и меди составляют около 1%, то такие концентрации принято считать «высокими», тогда как в случае марганца «высокие» содержания условно превышают 40% (весовых). При величине отношения Mn/Fe меньше единицы конкреция считается «высокожелезистой».

Провинции А (высокожелезистые)

Относящиеся к провинции *А* конкреции (см. рис. 63) характеризуются в целом величиной отношения Mn/Fe меньше единицы. Величина отношения Fe/Co здесь в среднем выше, чем в других провинциях, и достигает 517. Провинции категории «*А*» обычно располагаются вдоль континентов. Исключение составляет провинция *А —3*, находящаяся между Новой Зеландией и Таити.



Р и с. 63. Области распространения марганцевых конкреций различного состава в поверхностном слое осадков Тихого океана.

А — высокое содержание в конкрециях железа; *В* — высокое содержание марганца; *С* — повышенная концентрация никеля и меди; *D* — высокая концеитрация кобальта. На карте указано также расположение станций, для которых выполнены хнмнческие анализы конкрецнй (см. табл. 30): *1* — конкрецни подияты в колонках доиных осадков; *2* — станции драгирования; *3* — образцы с вершин подводных гор. Главный масштаб сохраняется вдоль осевых меридианов и параллелей в интервале ± 40°.

Приведем средний состав конкреций из провинции *A*, рассчитанный на бестерригенную основу: железо — 28,3%, марганец — 21,7, кобальт — 0,35, никель — 0,46, медь — 0,32 и свинец — 0,21%.

Как показали исследования Краускопфа (Krauskopf, 1957), в природе имеет место процесс раздельного осаждения железа и марганца из морской воды, причем железо, как правило, выпадает первым. Этот процесс хорошо отражен в закономерностях изменения содержания железа и марганца по площади дна Тихого океана. У побережий Южной и Северной Америки поступающие с континентов железо и марганец разделяются; железо первым выпадает в прибрежных провинциях *A*, а морские воды, относительно обогащенные марганцем, переносят этот элемент в провинции *B* и *C*. Очевидно, что именно в действии этого процесса следует видеть причину образования прибрежных высокожелезистых зон Тихоокеанского бассейна. Что же касается провинции с высоким содержанием железа, располагающейся между Новой Зеландией и Таити, то можно предположить, что она оформилась вследствие поставки железа морскими течениями, движущимися по направлению к Таити.

Провинции B (*высокомарганцевые*)

Близ западных берегов Северной и Южной Америки находятся три области, конкреции которых характеризуются высоким отношением Mn/Fe. Если для этих областей соотношение Mn/Fe меняется от 12 до 60, составляя в среднем 30, то для всего Тихого океана оно равно в среднем 4,1. Как правило, здесь велико значение отношения Fe/Co, составляющее в среднем для шести образцов из этих трех областей 116. Самая северная «высокомарганцевая» провинция находится близ Калифорнийского залива. Центры двух более южных провинций располагаются на параллелях 10° и 30° ю. ш. Между этими двумя южными провинциями и провинцией *C* располагается переходная зона, конкреции которой характеризуются промежуточным составом. Например, образец со станции Alb.4660 из центральной провинции содержит почти 80% MnO_2 в пересчете на воздушно-сухую навеску. Другой примечательный образец со станции Alb.4711 из переходной зоны *BC — 2* содержит 43% марганца, 1,8% никеля и 0,7% меди в пересчете на воздушно-сухую навеску. Средний состав конкреций провинции *B* в пересчете на бестерригенную основу следующий: марганец — 49,8% железо — 2,3, кобальт — 0,055, никель — 0,26, медь — 0,14, свинец — 0,047%.

Для объяснения формирования «высокомарганцевых» зон можно привлечь упоминавшийся выше процесс раздельного осаждения, описанный Краускопфом (Krauskopf, 1957). Обедненные железом

воды океана после осаждения этого элемента в провинциях *A* переносятся мористее этих зон. И следовательно, можно ожидать образования вокруг провинции *A* обогащенного марганцем обрамления. Однако в действительности никаких данных для подтверждения правильности такого вывода не имеется. Наряду с другими природными явлениями в работе Краускопфа обсуждался также вопрос о раздельном осаждении марганца и железа, поступающих в море в результате разложения вулканических пород. По-видимому, наиболее вероятной причиной формирования богатых марганцем зон в восточных областях южной части Тихого океана является действие именно этого селективного процесса либо дефицит железа относительно марганца при эруптивных процессах.

Конкреции высокомарганцевых провинций характеризуются в общем весьма низкими содержаниями кобальта, никеля и меди. Лучшее объяснение тому — высокие скорости формирования конкреций. Если марганцевые коллоиды контактируют с морской водой недостаточно продолжительное время, начиная с выпадения их из воды и до того момента, пока они не будут связаны в конкреции, то эти коллоидные частички не смогут поглотить за такой период значительное количество других металлов из морской воды.

Конкреции с большим содержанием марганца обнаружены близ юго-восточного побережья Японии (Nino, 1959). Они образовались в результате быстрого осаждения и срастания марганцевых частичек, выделившихся из обогащенных марганцем источников, которые широко распространены на дне океана близ этих залежей. Кроме того, источником марганца в корковых и конкреционных образованиях вулканической зоны Фудзи являются обнажающиеся на дне изверженные породы.

Конкреции зоны Фудзи отличаются высоким содержанием карбоната кальция, что является характерной особенностью конкреций, формирующихся в относительно мелководной обстановке. В целом конкреции из прибрежных вод Японии весьма схожи по своему составу с конкрециями провинций *B*; исключение составляют лишь необыкновенно низкие содержания в них кремнезема и глинозема.

Возможным объяснением аномального состава конкреций провинций *B* может служить бактериальная деятельность, приводящая, как показано в работе Линггрена (Ljunggren, 1953), к избирательному осаждению марганца и железа из морской воды.

Провинции C (*с высокими содержаниями никеля и меди*)

Конкреции с относительно высокими содержаниями никеля и меди распространены на участках Тихого океана, наиболее удаленных от континентальной и островной суши. На карте эти уча-

стки выделены как провинции *C* (рис. 63). Они занимают наибольшую площадь по сравнению с провинциями распространения конкреций иного состава. Провинции *C* характеризуются относительным постоянством отношения Mn/Fe, которое меняется по площади дна океана в пределах 1—6, составляя в среднем 2,1, и, кроме того, меньшими колебаниями величины отношения Ni/Cu. Отношение Fe/Co меняется в широких интервалах — от 19 до 260, в среднем 60. Приведем средний состав конкреций провинций *C*, рассчитанный на бестерригенную основу: марганец — 33,3%, железо — 17,7, кобальт — 0,39, никель — 1,52, медь — 1,13, свинец — 0,18%.

Интервал колебаний в содержании меди в конкрециях рассматриваемой провинции значительно превосходит пределы изменений концентрации в них никеля. В работе Ревелла и др. (Revelle et al., 1955) показано, что накопление меди в пелагических осадках частично связано с биологическими процессами. Таким образом, можно полагать, что подобные процессы также играли существенную роль при аккумуляции меди в марганцевых конкрециях. В распределении меди в конкрециях Тихого океана в общем отмечается увеличение содержания этого элемента близ экватора, если исключить из рассмотрения конкреции провинций с «высокими» содержаниями кобальта. Ряд авторов (Goldberg, Arrhenius, 1958) отмечал, что, помимо меди, конкреции содержат также высокий процент других элементов (в частности бария), осаждение которых осуществляется в результате действия биологических факторов в тех осадках, которые располагаются в области океана, носящей название продуктивной зоны экваториальной дивергенции.

Среди подсчитанных по данным табл. 30 отношений различных металлов наиболее устойчивым является соотношение Mn/Ni, при условии, что исключаются аномальные значения, характерные для провинций *B*. В некоторых конкрециях провинций *C* отмечаются относительно низкие содержания свинца по сравнению с общей величиной отношения Mn/Ni. Это дает основание предполагать, что скорости роста марганцевых конкреций в различных участках провинций *C* существенно неодинаковы.

Провинция D (с высоким содержанием кобальта)

Центр этой провинции приходится на область подводных возвышенностей в центральной части Тихого океана. Марганцевые конкреции этого участка дна океана относительно обогащены кобальтом, содержание которого в среднем составляет 1,2% при размахе колебаний 0,7—2,1%. Конкреции рассматриваемой провинции характеризуются следующим средним составом, рассчитанным на бестерригенную основу: марганец — 28,5%, железо — 22,6, никель — 0,66, медь — 0,21, свинец — 0,30%. Величина отношения Mn/Fe варьирует менее, чем в других провинциях; она меняется в пределах 0,9—1,8, составляя в среднем 1,3. Также устойчивы значения соотношения Mn/Ni, интервал колебаний которых здесь сравнительно меньше, чем в других провинциях. Стабильностью характеризуется и отношение Fe/Co: оно изменяется от 8 до 39, составляя в среднем 22.

Приуроченность высококобальтовых конкреций к возвышенностям подводного рельефа центральной части океана весьма отчетлива и примечательна. И тем не менее конкреции с относительно высокими содержаниями кобальта встречаются и в других областях океана, как в глубоководных депрессиях дна, так и на подводных континентальных поднятиях.

Отличительной особенностью марганцевых конкреций и корок провинции *D* является высокое процентное содержание свинца и, напротив, низкая концентрация меди.

Не исключено, что породы, слагающие подводные горы провинции *D*, относительно обогащены кобальтом, и, следовательно, морская вода в окружающем районе также может быть обогащена этим элементом. Кроме того, весьма вероятно, что резко окислительная обстановка этих участков океана благоприятствует поглощению ионов кобальта осаждающимися золями либо непосредственно самими конкрециями. Как правило, участки поднятий подводного рельефа характеризуются в целом резко окислительными условиями в связи с высокими скоростями водных течений над возвышенностями.

Одной из самых интересных областей, показанных на схематической карте Тихого океана (см. рис. 63), является переходная зона *CD—1*, простирающаяся на восток вдоль 22° с. ш. Подавляющее большинство марганцевых конкреций этой зоны отличается не только относительно высоким содержанием кобальта, но и содержит также весьма ощутимые количества меди и никеля. Часть этой области, перекрывающая провинцию *A—1*, образует зону *AD*. Однако последняя зона выделена на основании всего лишь одного образца (станция DWBD 1), который может оказаться аномальным.

Другие переходные зоны

Несмотря на то что на рис. 63 вдоль границ между провинциями *A*, *B*, *C* и *D* переходные зоны не обозначены, можно надеяться, что такие зоны еще будут обнаружены. На рис. 63 подобные зоны

выделяются лишь в тех случаях, когда имеющиеся анализы убедительно указывают на их наличие. Так, участки провинции *А—3* и *А—4* можно классифицировать как переходные зоны *С—D*. Однако в конкрециях из этих областей величина отношения Mn/Fe не превышает 1, а отношения Ni/Co — более 1, что позволило классифицировать их как конкреции провинции *А*.

Анализы различных слоев, принадлежащих единой конкреции

В табл. 32 приводятся результаты анализа нескольких слоев, выделенных из марганцевой конкреции, которая была поднята в восточной части Тихого океана, в провинции *С—2*, на станции

Таблица 32

Химический состав различных слоев одной конкреции [1])

Элемент	Анализируемая часть, весовые %			
	1—2 *см* от ядра	2—3 *см* от ядра	3—4 *см* от ядра	2—4 *см* от ядра
SiO_2	14,7	14,7	12,3	12,5
Ca	1,23	1,46	1,56	1,40
Ti	0,33	0,52	0,61	0,38
Mn	30,7	29,1	27,7	32,1
Fe	2,3	3,9	5,3	3,2
Co	0,11	0,16	0,22	0,20
Ni	1,37	1,26	1,33	1,05
Cu	1,34	1,00	1,00	0,77
Sr	0,051	0,051	0,056	0,051
Ba	0,56	0,46	0,45	0,33
H_2O	12,7	15,9	14,9	11,5

[1]) Марганцевая конкреция поднята на станции Alb. 13, 9°57′ с. ш., 137°47′ з. д., глубина 4930 *м*. Диаметр конкреции 10 *см*. Колонка грунта не поднималась.

с координатами 9°57′ с. ш., 137°47′ з. д. В целом химический состав различных оболочек рассматриваемой конкреции отличается выдержанностью; исключение составляет лишь незначительное повышение концентрации кобальта от ядра к наружным слоям и, напротив, уменьшение содержания меди в том же направлении.

Детальный отбор образцов из залежи марганцевых конкреций

Насколько известно, лишь в одной области океана проводился детальный отбор образцов марганцевых конкреций, результаты изучения которых оказалось возможным включить в эту книгу:

Центр этой области находится в 370 *км* к юго-западу от южной оконечности Нижней Калифорнии (рис. 64). Было отобрано 10 проб вдоль траверса, начало которого приходится на точки с координатами 22°00′ с. ш., 116°14′ з. д., в 560 *км* к западу от мыса Сан-Лукас, и оканчивающегося в точке 21°53′ с. ш., 112°47′ з. д., примерно в 240 *км* к западу от этого мыса. Конкреции поднимались на каждой станции, где проводилось драгирование.

Внешне поднятые на поверхность конкреции различаются сравнительно слабо. Их размеры меняются в интервале 2—10 *см*, составляя в среднем 5 *см*. По форме конкреции более всего напоминают миниатюрный дночерпатель с сомкнутыми створками, однако на станции DH 2 были подняты экземпляры почти сферической формы. На станции DH 10 встречены также цилиндрические кон-

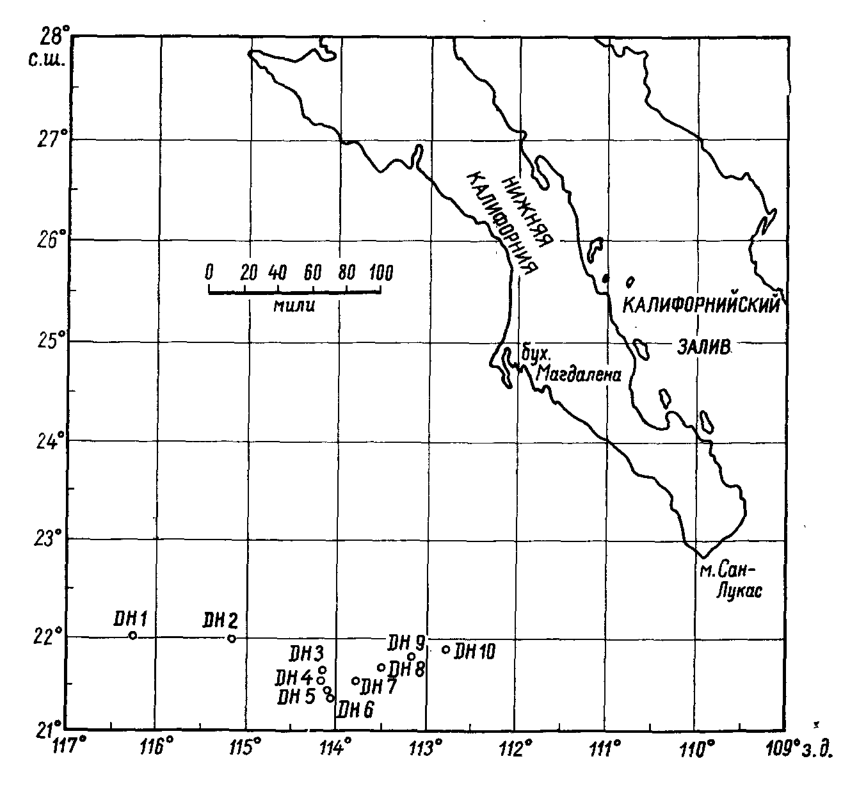


Рис. 64. Карта участка Тихого океана к западу от южной оконечности Нижней Калифорнии. На карте показаны точки отбора марганцевых конкреций (серия близрасположенных станций).

Таблица 33

Химический состав марганцевых конкреций (ряд близрасположенных станций)

Станция	DH 1	DH 2	DH 3	DH 4	DH 5	DH 6	DH 7	DH 8	DH 9	DH 10
Широта	22°00' с	21°50' с	21°40° с	21°31' с	21°27' с	21°21' с	21°33' с	21°40' с	21°48' с	21°53' с
Долгота	116°14' з	115°12' з	114°11' з	114°08' з	114°07' з	114°06' з	113°48' з	113°30' з	113°03' з	112°47' з
Глубина, *м*	3480	3430	3800	3800	3800	3660	3660	3420	3450	3385
Ассоциирующие осадки	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.	Кр. гл.
Пробоотборник	Драга	Драга	Драга	Драга	Драга	Драга	Драга	Драга	Драга	Драга
Диаметр конкреции, *см*	2–8	1–8	2,5–7,5	2–9,5	1,5–13,5	1,5–10	2–8	3–10	1,5–7,5	2–6
Анализируемая часть	Произв. часть	1 *см* конкр.	Произв. часть	Произв. часть	Конкреция в целом	0,5 конкр.	Конкреция в целом	Произв. часть	0,5 конкр.	Конкреция в целом
Химический состав, весовые%										
Mn	27,8	25,1	28,8	28,2	27,6	28,9	24,4	28,9	31,0	30,3
Fe	10,4	13,0	9,9	8,1	10,9	9,0	7,5	9,4	8,3	5,7
Co	0,08	0,11	0,09	0,05	0,11	0,08	0,05	0,07	0,04	0,01
Ni	1,02	1,02	1,19	1,46	1,23	1,35	1,24	1,24	1,10	0,54
Cu	0,61	0,50	0,64	0,77	0,62	0,72	0,62	0,60	0,47	0,31
HO_2	31,2	33,4	33,1	34,5	33,5	34,3	30,9	34,2	32,9	36,1

креции. Все конкреции располагались на поверхности красных глинистых осадков.

В табл. 33 указано содержание марганца, железа, кобальта, никеля и меди и приводятся координаты тех станций, где отбирались образцы конкреций. По мере приближения к устью Калифорнийского залива в конкрециях наблюдается уменьшение содержания железа и слабое понижение концентраций кобальта, никеля и меди. Однако содержание марганца, напротив, возрастает в том же направлении. Эта тенденция в изменении химического состава конкреций намечается на всей площади Калифорнийского залива, область которого на основании анализа нескольких образцов конкреций рассматривается как «высокомарганцевая».

Изученные конкреции Калифорнийского залива отличаются несколько повышенными содержаниями воды по сравнению с ее средним содержанием, вычисленным по данным табл. 30. Это различие объясняется тем, что образцы из Калифорнийского залива до начала анализа хранились в водонепроницаемых пластиковых мешочках, тогда как часть образцов конкреций, анализы которых приводятся в табл. 30, хранилась в открытых подсобных помещениях музеев в течение последних 60 лет, и, таким образом, большая часть гидратационной воды этих образцов, вероятно, потеряна.

СОДЕРЖАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЯХ ТИХОГО ОКЕАНА

Количества различных элементов в марганцевых конкрециях, лежащих на дне Тихого океана, вычислены на основании подсчета общих запасов конкреционных образований (см. табл. 25) и данных о среднем химическом составе конкреций (см. табл. 28). Результаты подсчета сведены в табл. 34. Если даже 1% всех марганцевых конкреций Тихого океана окажется экономически пригодным для добычи, то и в этом случае запасы многих металлов, заключенные в конкрециях, будут столь грандиозны, что при современных темпах потребления их хватит на многие тысячи лет.

В табл. 34 дано также сопоставление состава марганцевых конкреций с кларковым содержанием элементов в морской воде (в таблице графа «соотношение концентраций»). Так, в частности, количество марганца в конкрециях в 240 млн. раз превосходит его содержание в морской воде.

Таблица 34

Количество и скорость накопления различных элементов в марганцевых конкрециях Тихого океана

Элемент	Среднее содержание в конкрециях, весовые % [1])	Запас в конкрециях Тихого океана, 10^9 *т* [2])	Скорость накопления элемента в конкрециях, 10^6 *т/год* [3])	Концентрация элементов в морской воде, 1×10^{-7} весовые % [4])	Соотношение концентраций
B	0,029	0,48	0,0018	4500	64
Na	2,6	43,0	0,16	$1,1\cdot10^7$	2,5
Mg	1,7	28,2	0,11	$1,3\cdot10^6$	13
Al	2,9	48,0	0,18	10	$2,9\cdot10^6$
Si	9,4	156,0	0,56	—	—
K	0,8	13,2	0,048	$3,8\cdot10^5$	25
Ca	1,9	31,2	0,12	$4\cdot10^5$	—
Sc	0,001	0,017	0,0006	0,04	$2,5\cdot10^5$
Ti	0,67	11,1	0,041	1	$7\cdot10^6$
V	0,054	0,90	0,0033	3	$2\cdot10^5$
Cr	0,001	0,017	0,0006	0,05	$2\cdot10^5$
Mn	24,2	400	1,5	1 [5])	$2,4\cdot10^8$
Fe	14,0	232	0,84	1 [6])	$1,4\cdot10^8$
Co	0,35	5,8	0,022	0,4	$9\cdot10^6$
Ni	0,99	16,4	0,061	2	$5\cdot10^6$
Cu	0,53	8,8	0,033	2 [5])	$3\cdot10^6$
Zn	0,047	0,78	0,0029	5	10^5
Ga	0,001	0,017	0,0006	0,03	$3\cdot10^5$
Sr	0,081	0,13	0,005	8000	10^2
Y	0,033	0,55	0,001	0,3	$5\cdot10^5$
Zr	0,063	1,04	0,004	—	—
Mo	0,052	0,86	0,003	12	$4\cdot10^4$
Ag	0,0003	0,005	0,00002	0,15	$2\cdot10^4$
Ba	0,18	3,0	0,011	50	$3\cdot10^4$
La	0,016	0,26	0,001	0,3	$5\cdot10^5$
Yb	0,0031	0,051	0,0002	—	—
Pb	0,09	1,5	0,0034	5	$2\cdot10^5$

[1]) Содержания элементов в весовых% в расчете на воздушно-сухую навеску приведены в табл. 11.

[2]) В основу расчетов положена величнна общего запаса конкреции ($1,66\cdot10^{12}$ *т*), указанная в табл. 6.

[3]) В основу расчетов положена средняя годовая скорость накопления конкреций, равная $6,0\cdot10^6$ *т*.

[4]) Riley, Sinhaseni, 1958.

[5]) Меняющнеся величины.

[6]) Резко меняющиеся величины.

МАРГАНЦЕВЫЕ КОНКРЕЦИИ В АТЛАНТИЧЕСКОМ И ИНДИЙСКОМ ОКЕАНАХ

Марганцевые конкреции обнаружены в ряде участков дна Атлантического и Индийского океанов. Однако залежи конкреций в этих океанах развиты не столь широко, как в Тихом океане.

По всей вероятности, меньшее количество залежей марганцевых конкреций в Атлантическом океане может быть объяснено значительно более высокими темпами седиментации в этом океане. На схематической карте Атлантического океана (рис. 65) показаны участки, где производился отбор образцов из залежей марганцевых

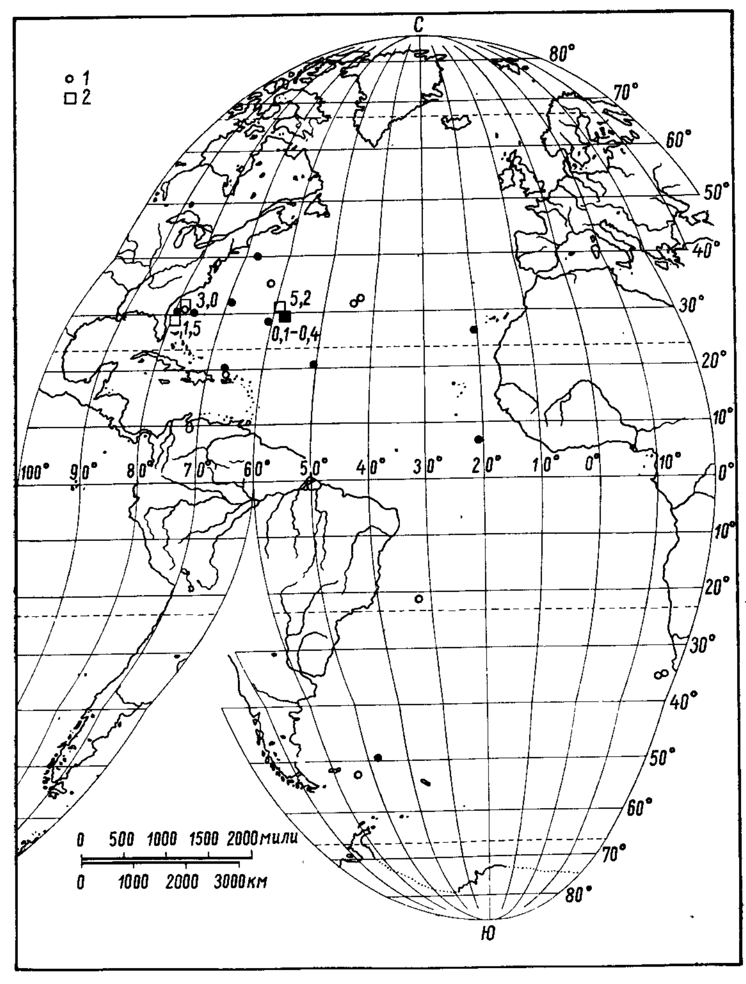


Рис. 65. Карта Атлантического океана с указанием расположения грунтовых и фотографических станций. Цифра около значка станции означает концентрацию конкреций в *г/см²* на поверхности дна океана близ этой точки.
1 — грунтовые станции; *2* — фотографические станции. Главный масштаб сохраняется вдоль осевых меридианов и параллелей в интервале ± 40°.

конкреций. Кроме того, на этой же карте помечены места, где на основании подводных фотографий подсчитывались концентрации марганцевых конкреций на дне океана.

Из данных, помещенных в табл. 25, нельзя сделать сколько-нибудь определенных заключений о закономерностях изменения химического состава конкреций по площади дна Атлантического океана. По своему химическому составу конкреции Атлантики близки к марганцевым конкрециям провинций *А* Тихого океана. В южной части Атлантического океана была поднята всего лишь одна проба конкреций; четыре других образца из этой части океана представляли собой либо корки, либо пемзу, импрегнированную двуокисью марганца.

Плато Блейк, располагающееся близ побережий штатов Северной и Южной Каролины, Флорида, представляет собой интереснейшую залежь марганцевых конкреций Атлантического океана. Его площадь, в пределах которой отмечаются глубины 200—1000 *м*, составляет примерно 200 тыс. *км*². На подводных фотографиях марганцевых конкреций, снятых в районе плато Блейк (см. рис. 60), видны относительно интенсивные концентрации марганцевых конкреций. Возможной причиной, обусловившей формирование марганцевых конкреций на плато Блейк — области относительного мелководья, приближенной к берегу континента,— является течение Гольфстрим, проходящее через эту область и уносящее со дна океана терригенные осадки. Заслуживают внимания относительно высокие содержания фосфата кальция в конкрециях плато Блейк по сравнению с конкрециями других областей Атлантики и Тихого океана. В табл. 35 следующие номера образцов конкреций относятся к плато Блейк: WHOI; A.266-40; A.266-45 и A.266-41.

Марганцевые конкреции в Индийском океане

Марганцевые конкреции Индийского океана почти тождественны по своему среднему химическому составу конкрециям Атлантики. Однако конкреции из области, находящейся к югу от Австралии, характеризуются относительно высоким содержанием меди — до 1,8% (Goldberg, 1954). В табл. 36 приведены результаты химических анализов 6 образцов конкреций, поднятых со дна Индийского океана.

Таблица 35

Химический состав марганцевых конкреций Атлантического океана

Станция	Blake T	U. S. Navy	WHOI	A.266=40	A.266=45	A.266=41	Theta 1—7
Широта	39°57′ с	30° с	30°51′ с	30°53′ с	30°57′ с	30°59′ с	32°13′ с
Долгота	66°49′ з	76° з	78°27′ з	78°47′ з	78°21′ з	78°14′ з	69°06′ з
Глубина, *м*	3710	2645	732	815	810	879	5290
Ассоциирующие осадки	Тер. ос.	Изв. ил	Тер. ос.	Кор. п.	Кор. п.	Кор. п.	Кр. гл.
Пробоотборник	Трал	Драга	Драга	Драга	Драга	Драга	Драга
Диаметр конкреции, *см*	1—4	1—2	4—8	2×10×13	2,5×8,5×18	8×6×6	0,5×0,5×3
Удельный вес	2,42	2,48	2,67	—	—	—	3,19
Анализируемая часть	Конкреция в целом	Конкреция в целом	Произв. часть	Произв. часть	Произв. часть	Произв. часть	Произв. часть
Химический состав, весовые %							
Al_2O_3	6,9	5,3	4,9	4,8	2,7	4,5	9,8
SiO_2	27,1	7,5	2,9	2,9	2,3	4,9	25,2
P	0,028	0,051	0,147	—	—	—	0,169
K	0,56	0,30	0,31	—	—	—	0,95
Ca	0,89	1,94	7,32	9,9	11,1	8,9	1,17
Ti	0,57	0,68	0,34	0,20	0,19	0,21	0,37
Mn	10,1	14,8	15,7	11,8	11,1	13,6	14,8
Fe	16,9	20,0	15,5	14,3	14,1	10,4	9,3
Co	0,12	0,40	0,41	0,39	0,38	0,48	0,14
Ni	0,21	0,27	0,59	0,42	0,33	0,53	0,29
Cu	0,10	0,10	0,14	0,06	0,03	0,10	0,30
Zn	0,069	0,067	0,055	0,049	0,039	0,058	0,043
Sr	0,086	0,13	0,19	0,13	0,18	0,17	0,058
Mo	0,035	0,43	0,055	0,035	0,036	0,040	0,024
Ba	0,50	0,62	0,52	0,41	0,34	0,46	0,37
Pb	0,11	0,12	0,15	0,21	0,19	0,15	0,14
H_2O	17,3	23,3	15,6	12,5	12,3	11,0	13,5
Потери при прокаливании	—	—	—	—	—	—	—
Источник							

Продолжение табл. 35

Станция	Muir Smt	SW 270	Theta 1—6	BM 198a	WHOI 7	BM 197	V. 15—151
Широта	34°52′ с	28°05′ с	29°17′ с	29°18′ с	30°49′ с	31°49′ с	20°24′ с
Долгота	62°30′ з	60°49′ з	57°23′ з	57°20′ з	44°33′ з	43°25′ з	66°24′ з
Глубина, *м*	1460	5760	5840	5781	3540	3700	5520
Ассоциирующие осадки	Кор. обл.	Кр. гл.	Кр. гл.	—	Изв. ил	—	Кр. гл.
Пробоотборник	Драга	Трубка	Драга	—	Драга	—	Драга
Диаметр конкреции, *см*	2 *см* корка	2—3	8×9×10	—	0,1	—	4—5
Удельный вес	—	—	2,40	—	—	—	2,33
Анализируемая часть	Произв. часть	Произв. часть	Наружные 1 *см*	—	Конкреция в целом	—	Произв. часть
Химический состав, весовые %							
Al_2O_3	2,6	7,1	8,2	—	5,0	—	6,6
SiO_2	2,0	12,3	13,5	17,6	5,5	9,2	14,1
P	—	—	0,096	—	—	—	—
K	—	0,49	0,51	—	—	—	0,42
Ca	2,23	1,27	0,41	—	2,03	—	1,07
Ti	0,57	0,60	0,65	0,48	0,87	0,91	0,62
Mn	16,9	18,9	16,2	—	11,5	—	12,9
Fe	18,9	1,54	15,9	17,5	25,9	24,3	19,8
Co	0,91	0,33	0,54	0,30	0,79	0,48	0,24
Ni	0,27	0,57	0,49	0,36	0,16	0,19	0,27
Cu	0,04	0,26	0,28	0,20	0,07	0,10	0,19
Zn	0,053	0,071	0,067	—	0,051	—	0,043
Sr	0,13	0,080	0,077	—	0,09		0,088
Mo	0,039	0,038	0,031	0,047	0,017	0,032	0,030
Ba	0,71	0,80	0,69	—	0,67	—	0,69
Pb	0,23	0,10	0,13	—	0,20	—	0,16
H_2O	21,5	21,3	18,1	—	17,1	—	19,6
Потери при прокаливании	—	—	—	12,5	—	12,9	—
Источник				Willis, Ahrens, 1962		Willis, Ahrens, 1962	

Продолжение табл. 35

Станция	Chal. 16	UNK BH 1	V. 15—135	A. 322	A. 316	V. 15—125	V. 18—11
Широта	20°39′ с	6°08′ с	20°59′ ю	34°36′ ю	34°42′ ю	49°21′ ю	59°00′ ю
Долгота	50°33′ з	21°07′ з	31°49′ з	17°00′ в	16°54′ в	47°45′ з	52°54′ з
Глубина, *м*	4450	7180	4180	2743	3200	4980	3060
Ассоциирующие осадки	Изв. ил	Изв. ил	—	—	—	—	Вулк. пор.
Пробоотборник	Драга	Телегр. кабель	Трал	—	—	Трал	Трал
Диаметр конкреции, *см*	2—3	20×30	—	—	1 *см* корка	3×3×3	1 *см* корка
Удельный вес	—	2,46	—	—	—	—	—
Анализируемая часть	Конкреция в целом	Наружные 2 *см*	Конкреция в целом		Произв. часть	0,5 конкреции	Произв. часть
Химический состав, весовые %							
Al_2O_3	4,0	7,6	10,4	—	—	7,6	5,1
SiO_2	8,8	28,4	54,9	11,4	16,9	33,8	29,5
P	—	—	—	—	—	—	—
K	—	0,41	—	—	—	—	—
Ca	1,24	0,98	1,46	—	—	1,22	1,19
Ti	—	0,42	0,31	0,053	0,093	0,29	0,25
Mn	18,5	10,7	2,4	—	—	12,7	10,8
Fe	24,3	16,1	13,0	9,3	15,5	12,0	15,8
Co	—	0,30	0,09	0,20	0,20	0,09	0,15
Ni	—	0,24	0,013	0,71	0,75	0,46	0,39
Cu	—	0,14	0,04	0,083	0,095	0,09	0,08
Zn	—	0,052	0,035	—	—	0,063	0,067
Sr	—	0,082	0,11	—	—	0,084	0,080
Mo	—	0,030	0,000	0,033	0,044	0,015	0,014
Ba	—	0,50	0,14	—	—	0,25	0,30
Pb	—	0,093	0,16	—	—	0,13	0,12
H_2O	13,6	20,1	5,3	—	—	13,7	13,0
Потери при прокаливании	—	—	—	13,6	13,4	—	—
Источник	Murray, Renard, 1891			Willis, Ahrens, 1962	Willis, Ahrens, 1962		

Таблица 36

Химический состав марганцевых конкреций Индийского океана

Станция	BM 966	V. 16—17	V. 16—19	V. 16—20	V. 16—29	Chal. 160
Широта	6°55′ с	26°54′ с	29°52′ ю	30°38′ ю	37°50′ ю	42°42′ ю
Долгота	67°11′ в	56°04′ в	62°36′ в	70°07′ в	124°30′ в	134°10′ в
Глубина, *м*	4793	4855	4396	3958	5518	4760
Ассоциирующие осадки	—	—	—	—	—	Кр. гл.
Пробоотборник	—	Трал	Трал	Трал	Трал	Трал
Диаметр конкреции, *см*	—	1,5	3—9	1—2	1—6	—
Удельный вес	—	—	—	—	—	—
Анализируемая часть	—	Конкреция в целом	Произв. часть	Произв. часть	0,5 конкреции	—
Химический состав, весовые %						
Al_2O_3	—	10,6	6,1	5,9	7,5	4,0
SiO_2	20,3	37,1	20,3	18,4	25,3	25,0
P	—	—	—	—	—	0,26
K	—	—	—	—	—	—
Ca	—	1,80	1,43	1,47	1,04	—
Ti	0,36	0,40	0,65	0,56	0,25	0,31
Mn	—	11,1	9,5	11,9	18,4	21,0
Fe	14,3	9,7	20,9	19,2	10,3	9,9
Co	0,15	0,21	0,29	0,25	0,15	0,09
Ni	0,95	0,42	0,13	0,24	0,90	1,15
Cu	0,40	0,29	0,11	0,16	0,45	1,81
Zn	—	0,055	0,047	0,060	0,065	—
Sr	—	0,093	0,096	0,093	0,064	—
Mo	0,054	0,008	0,013	0,013	0,023	—
Ba	—	0,26	0,50	0,45	0,27	—
Pb	—	0,13	0,15	0,15	0,10	—
H_2O	—	11,2	15,6	19,6	14,6	20,4
Потери при прокаливании	14,2	—	—	—	—	—
Источник	Willis, Ahrens, 1962					Goldberg, 1954; Murray, Renard, 1891

МЕТОДЫ РАЗРАБОТКИ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ В ОКЕАНЕ

Если на суше природа выступает против горного инженера, как его суровый противник, то в море она особенно грозна и коварна. Горняк, посягающий на тайны и сокровища океана, должен быть готов к встрече с самыми резкими переменами в его настроении. Поистине вызывом этим грозным силам природы можно назвать создание такого эффективного метода разработки полезных ископаемых в океане, в котором были бы предусмотрены меры защиты от волн, неожиданных ветров, коррозионного действия соленой воды и непрерывного смещения рабочего основания эксплуатационных установок.

Для разработки месторождений полезных ископаемых суши созданы мириады различных методов. Эксплуатацию же минеральных богатств моря возможно производить сравнительно небольшим числом способов добычи, поскольку залежи океана и условия их разработки отличаются относительным единообразием. Описываемые в этой главе методы эксплуатации могут быть применимы для разработки значительного числа отдельных месторождений. Здесь обсуждаются лишь общие аспекты технических и экономических факторов, поскольку полное описание методов разработки полезных ископаемых в океане могло занять по объему отдельную книгу. Такой подход вполне уместен также и потому, что залежи полезных ископаемых океанского дна рассматриваются в этой книге либо как минеральные ресурсы, либо как потенциальные минеральные ресурсы.

Среди ряда описанных в литературе способов разработки имеются такие методы, как, например, применение в мелководных условиях многоковшовых драг, для доказательства экономической рентабельности которых потребовались десятилетия. Многие способы использования минеральных богатств моря еще предстоит испытать с точки зрения их коммерческой пригодности. В их числе методы добычи в обстановке глубокого моря (Mero, 1959, 1960a). Многие независимые агентства и промышленные корпорации расходуют сотни тысяч долларов на усовершенствование и конструктивную разработку методов глубоководной добычи, полученные ими обнадеживающие результаты позволили, в частности, с большой уверенностью отнести фосфоритовые и марганцевые конкреции

океана к разряду минеральных ресурсов. И поскольку выполненные исследования свидетельствуют о технической осуществимости разработки залежей марганцевых конкреций, можно предположить, что в не меньшей мере возможна добыча и других рыхлых глубоководных осадков. Что касается многих других глубоководных полезных ископаемых океана, то экономические аспекты разработки подавляющего большинства этих руд остаются значительно менее определенными, поэтому в настоящее время их можно рассматривать лишь как потенциальные минеральные ресурсы.

РАЗРАБОТКА МОРСКИХ ПЛЯЖЕЙ И ЗАТОПЛЕННЫХ РОССЫПНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Пляжевые залежи, располагающиеся над уровнем моря, обычно разрабатываются открытыми методами. Для их эксплуатации широко используются драглайны, которые к тому же могут работать и в зоне прибоя. Иными словами, для разработки пляжевых залежей, находящихся выше уровня моря, вполне пригоден почти любой оправдавший себя метод извлечения материалов из грунта.

Для разработки пляжевых и россыпных залежей, затопленных морем, на практике используется три основных метода: метод канатной добычи, применение многоковшовых драг и, наконец, гидравлическое драгирование, либо применение землесосных снарядов. К канатным методам разработки принадлежат приемы использования многочерпаковых экскаваторов и грейферных драг, а к гидравлическим методам — приемы использования землесосных и эрлифтовых устройств (рис. 66).

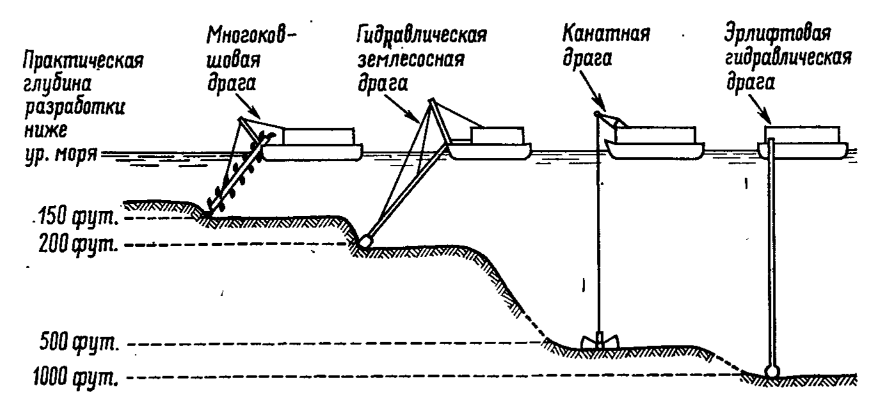


Рис. 66. Схема, иллюстрирующая применение различных методов добычи при разработке морских россыпных месторождений. Указанные глубины с точки зрения экономической целесообразности являются для каждого конкретного случая максимальными.

Каждый метод имеет свои ограничения и свои преимущества. Так, гидравлическое драгирование характеризуется большей производительной мощностью по отношению к капитальным затратам. Оно особенно оправдано в условиях, когда добываемые материалы следует подавать на некоторое расстояние от места разработки. Схемы разработки, в которых используются многоковшовые или канатные драги, характеризуются сравнительно большой глубиной извлечения грунта. Применение этих методов, как правило, наиболее целесообразно при разработке россыпей, в которых самые ценные компоненты залежи залегают на контакте коренных, плотиковых, пород и покрывающих их осадков. К тому же при работе с многоковшовыми драгами происходит относительно меньший расход мощности, затрачиваемой на разработку определенного количества полезного ископаемого (Romanowitz, 1962).

Однако эксплуатация многоковшовых драг жестко лимитирована глубиной воды на участке их работы. Подобные ограничения относятся и к гидравлическим драгам, в случае их использования для разработки залежей консолидированных, нерыхлых полезных ископаемых, которые необходимо предварительно измельчать врубовой головкой перед их поступлением во всасывающую систему. Применение обоих методов в условиях открытого моря, где вследствие воздействия волн и водных течений может произойти поломка землечерпательного снаряда, практически не оправдано. Канатные методы разработки, напротив, вполне пригодны для работы в областях с быстрыми морскими течениями, с большой вероятностью появления высоких волн и зыби.

Канатные способы разработки

Сущность канатных способов разработки заключается в том, что дночерпательные снаряды, подвешенные на стальных тросах, погружаются в осадок, заполняются им и затем поднимаются на поверхность. Драги широко используются для отбора образцов горных пород с океанского дна, где глубины достигают 30 000 футов. На рис. 67 изображена типовая глубоководная драга. Однако невозможность контроля за положением драги на дне исключает использование этого способа для промышленной эксплуатации морских месторождений. Подводное драгирование широко применяется на суше при очистке каналов, если последние не заполнены алевритами или подобными им осадками. Эти методы можно также успешно применять при разработке мелководных (не более 1000 футов глубины) морских залежей, например скоплений фосфорито-

вых конкреций. Для наиболее эффективного извлечения рудного материала из залежи следует применять систему направляющих тросов, которая позволяет контролировать движение драги от поверхности воды до океанского дна. Специалисты по морскому бурению разработали и испытали на практике следующий ме-

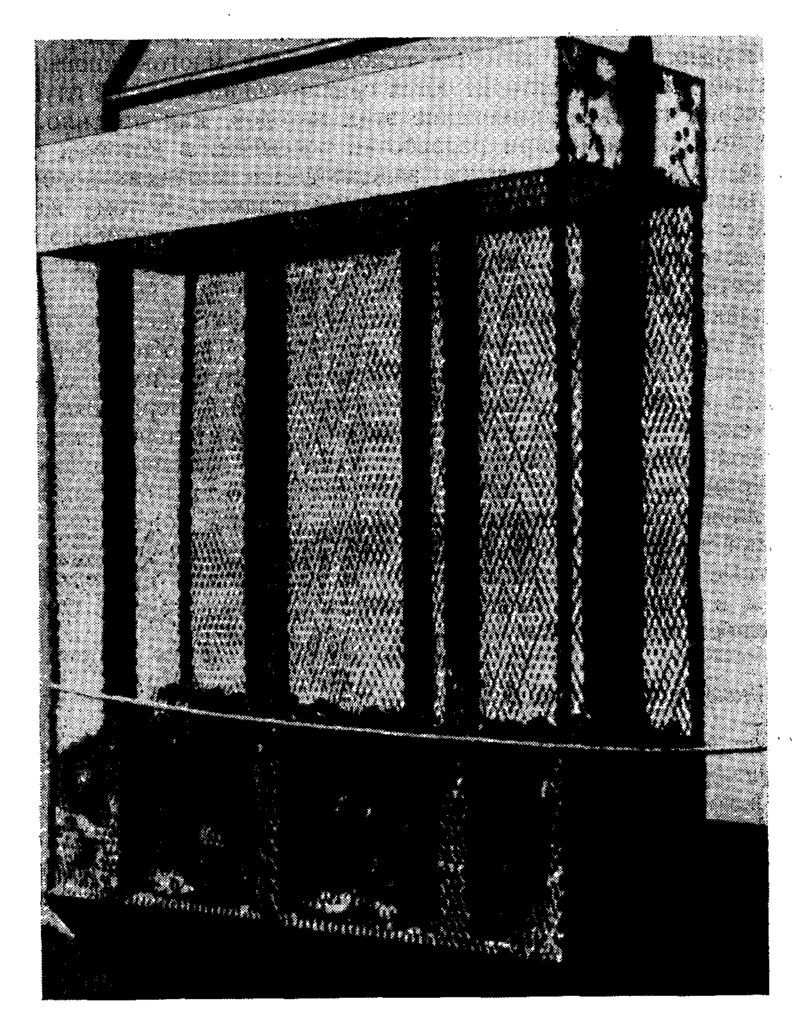


Рис. 67. Драговый черпак, применяемый для отбора крупных проб марганцевых конкреций со дна океана. Размеры ковша $6 \times 2 \times 8$ футов. Вес находящихся в черпаке конкреций составляет 1 *т*.

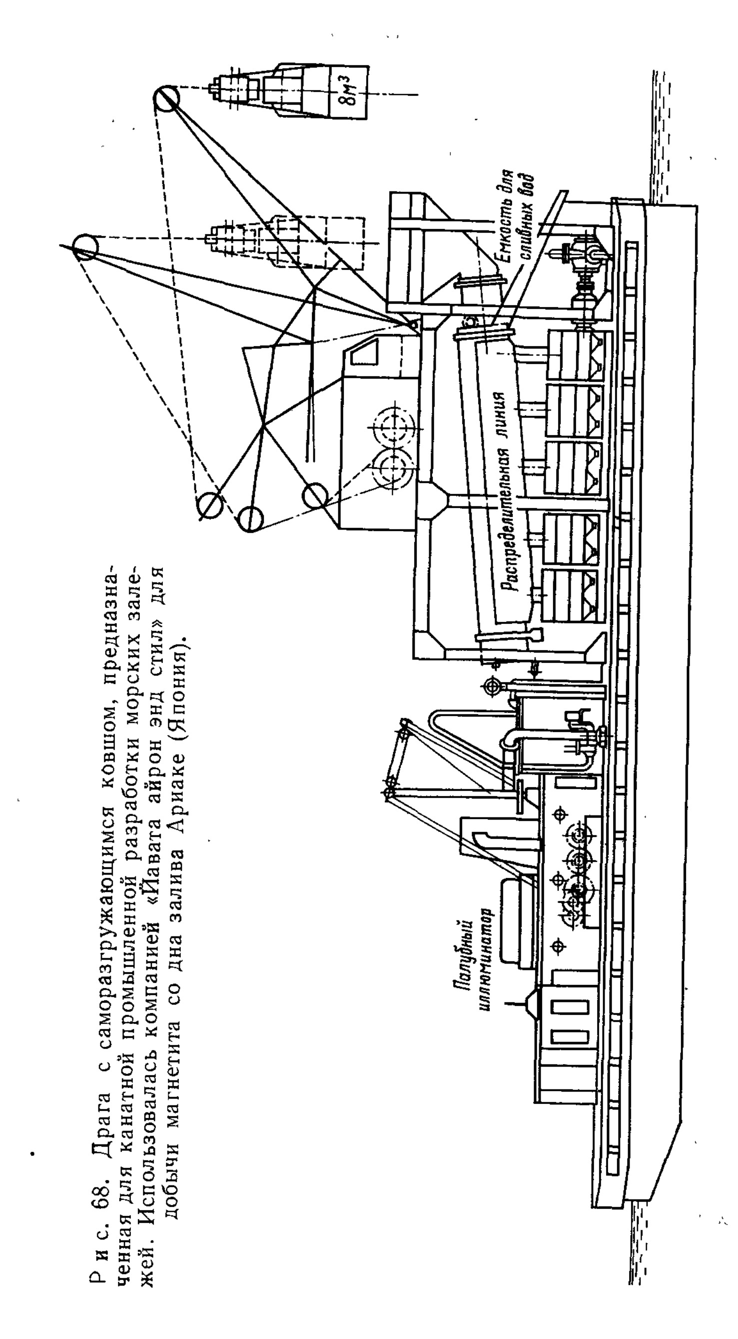


Рис. 68. Драга с саморазгружающимся ковшом, предназначенная для канатной промышленной разработки морских залежей. Использовалась компанией «Ивата айрон энд стил» для добычи магнетита со дна залива Ариаке (Япония).

тод: баржи с буровыми установками движутся, останавливаясь для добычи, по направлениям, которые трассированы системой тросов. Концы тросов при этом закреплены на буровых судах.

Дночерпатели, саморазгружающиеся ковши, многостворчатые грейферные ковши и другие устройства составляют набор грунтодобывающих снарядов. Они весьма близки и по характеру производимой ими работы: спуск, углубление в грунт, захват осадка закрывающимися створками, подъем на поверхность и разгрузка. Вот уже в течение почти 100 лет для производства дночерпательных работ применяются грейферные драги с двухстворчатым саморазгружающимся ковшом (рис. 68). И в настоящее время этим способом добывается максимальное количество грунта со дна водоемов. Общая производительность одной драги составляет 800—1000 *т/час*. При использовании 30-тонного ковша темпы добычи могут достигать 1500 *т/час* (Cruickshank, 1963). Для разработки золотоносных русловых отложений на Аляске с глубины 800 футов был сконструирован вариант драги с саморазгружающимся ковшом, причем створки ковша закрываются при помощи поршней, которые работают под воздействием гидростатического давления на глубине. Один из таких дночерпателей уже создан для «Вильямс гидравлик компани оф Окленд» в Калифорнии, однако серийное производство его еще не налажено. Другой тип драги с саморазгружающимися ковшами сконструирован для ведения разработок оловоносных аллювиальных месторождений в Юго-Восточной Азии. Она снабжена сдвоенными ковшами емкостью 6 куб. ярдов; производительность каждой драги 308 тыс. куб. ярдов в месяц при глубине воды 135 футов.

Драгу с саморазгружающимися ковшами можно эксплуатировать в водоемах разной глубины без серьезной переделки оборудования, что выгодно отличает ее от других горнодобывающих механизмов. Кроме того, к значительным достоинствам драги этого типа относятся и возможность ее эксплуатации при мертвой зыби без снижения производительности, простота замены одного типа черпателя другим в зависимости от условий добычи, сравнительно низкая стоимость ее содержания. В настоящее время драга с саморазгружающимися ковшами используется для добычи магнетита с глубин порядка 130 футов в заливе Ариаке (Япония).

Многоковшовые драги

Черпательный механизм многоковшовой драги (рис. 69) состоит из бесконечной цепи с закрепленными на ней черпаками. Цепь натянута на стойке либо черпаковой раме и спускается вниз через наружную часть этой рамы. Разработка материала при помощи

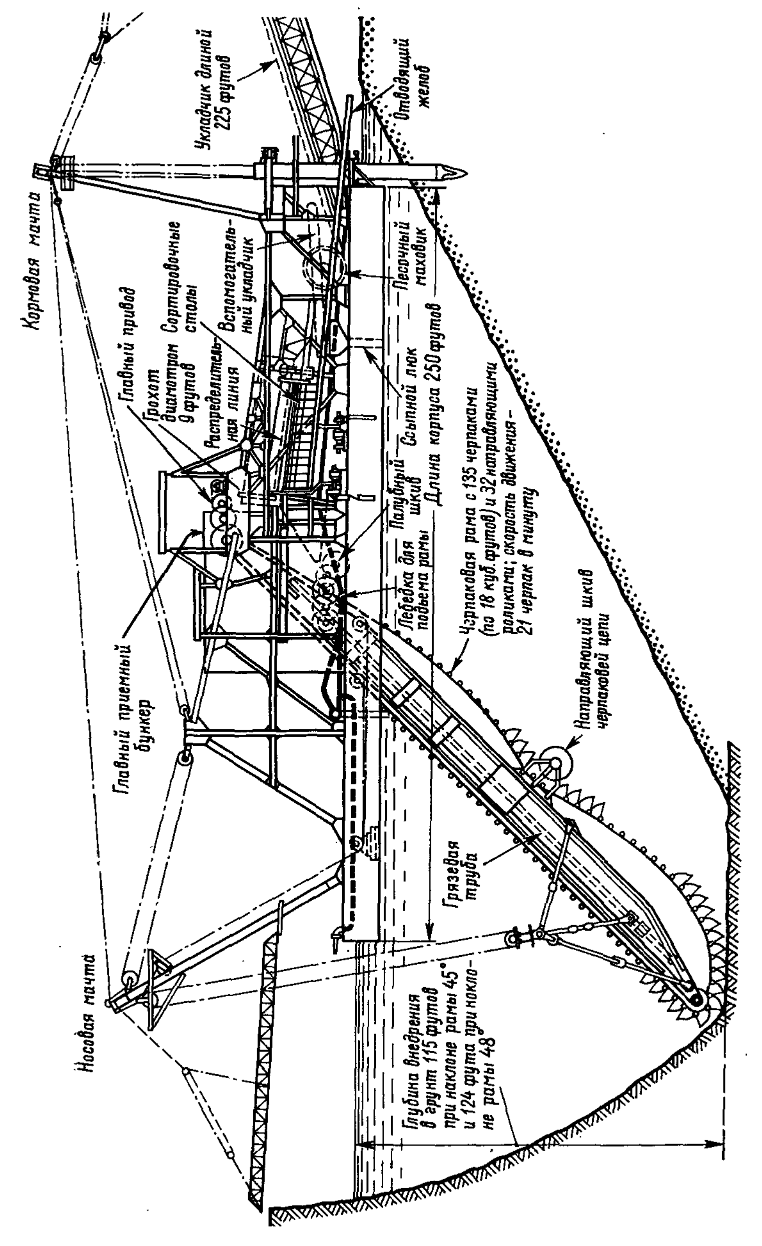


Рис. 69. Многочерпаковая драга, крупнейшая из построенных в США (Blanchard, Romanowitz, 1956).

многоковшовой драги является непрерывным процессом, в ходе которого в среднем добывается 150—400 тыс. куб. ярдов осадков в месяц. Величина производительности драги зависит от размеров черпаков, используемой мощности и условий разработки. В тех случаях, когда применяется утяжеленная черпаковая рама, вся эта система может оставаться на дне либо на коренной породе в течение всего цикла черпания. Рассматриваемый способ разработки позволяет производить выемку коренных пород умеренной твердости, что имеет немаловажное значение при эксплуатации россыпных залежей, в которых наиболее ценные компоненты концентрируются либо на их поверхности, либо скапливаются близ нее в соответствующих ловушках.

Вынутый материал перемещается в черпаках, укрепленных на цепи, до того момента, пока черпаки не пройдут над задним направляющим колесом; здесь происходит разгрузка черпаков в желобообразный приемник, из которого грунт подается в грохоты и концентрирующие устройства для отделения ценных минералов от пустой породы. Последняя обычно сбрасывается за борт с кормы драги при ее движении через выработанные участки залежи. Перемещение драги вперед осуществляется по направляющему тросу, проходящему через клюз. Направляющий трос закрепляется якорями на расстоянии несколько тысяч футов по фронту драгирования. Якоря завозятся вперед при помощи вспомогательных судов. Наличие креплений надежно обеспечивает устойчивость драги в периоды штормов.

К сожалению, использование многоковшовой драги ограничивается определенной глубиной моря. В настоящее время драги подобного типа эксплуатируются на глубинах примерно 150 футов. Основная сложность создания многоковшовой драги, которая могла бы эффективно работать на глубинах более 200 футов, связана с проблемой получения высокопрочных материалов для изготовления цепи и черпаков. Расходы на эксплуатацию многоковшовой драги в морской обстановке составляют примерно 0,20—0,30 долл. на 1 куб. ярд вынутого грунта. В настоящее время многоковшовые драги широко применяются при разработке морских залежей в Таиланде и Индонезии.

Гидравлические драги

До недавнего времени горнодобывающие компании использовали гидравлические драги главным образом для удаления осадков, перекрывающих рудную залежь. Гидравлические драги, или землесосные снаряды, получили весьма широкое распространение в работах, связанных с выемкой рыхлых осадков малого удельного

веса и перемещением их на большие расстояния. Понятно, что эксплуатация этих снарядов может производиться лишь в тех участках, где возможно бесперебойное снабжение водой. Применение гидравлических драг малоэффективно при выемке консолидированных грунтов, однако относительно мягкие породы хорошо поддаются выемке гидравлическими методами. Гидравлическая драга состоит из корпуса, на котором укреплены всасывающая труба и опорная рама, помпа с моторами, приборы для контроля за работой агрегатов и разгрузочная линия. В случае разработки умеренно уплотненных осадков обычно используется врубовая головка, укрепленная на нижнем конце всасывающей трубы. Ее назначение—измельчение и перемешивание относительно уплотненных осадков. На рис. 70 показан один из типов такой гидравлической драги.

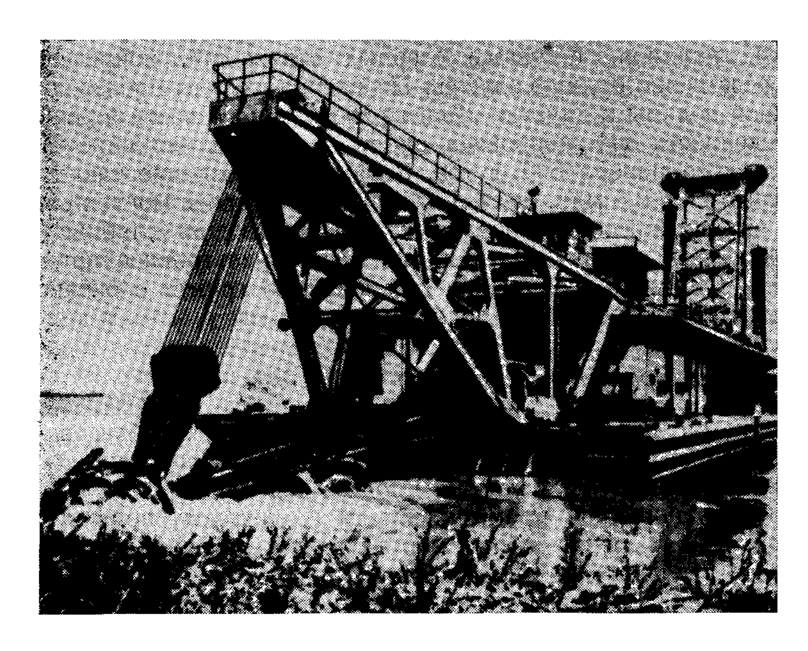


Рис. 70. Гидравлические драги сравнительно мало применяются при разработке рудных месторождений. Однако они широко используются для добычи песка, гравия и залежей раковин, а также на вскрышных работах при подготовке рудных месторождений к эксплуатации. В редких случаях их применяют для разработки оловянных месторождений. В Японии гидравлические драги используются при эксплуатации морских магнетитовых залежей. Показанная на этой фотографии драга «Гидро-Квебек» — 36-дюймовый гигант, способный перекачивать валуны диаметром 30 дюймов, весом более тонны. Общая мощность драги 10 000 *л. с.*, максимальная глубина ее эксплуатации составляет 50 футов.

Обычно гидравлическая драга крепится на якорях при помощи системы канатов, пропущенных через клюз к передним и бортовым ее частям. При помощи системы натянутых тросов осуществляется не только крепление всасывающей трубы против разрабатываемого забойного участка осадочной залежи, но также и горизонтальное перемещение самой драги вдоль забоя залежи. Гидравлические драги широко применяются для выемки грунта в каналах, при сооружении насыпей или просто при заполнении грунтом прибрежных или низменных участков суши. В Канаде гидравлические драги используются для разработки залежей сульфата натрия (Romanowitz, 1962). При вскрышных работах на железорудном месторождении Стип-Рок (Канада) эксплуатировались две гидравлические драги с диаметром всасывающего патрубка 36 дюймов. Каждая из этих драг потребляла 10 тыс. *л. с.* для работы насосов, перекачивающих 160 млн. куб. ярдов гляциального алеврита, гравия, валунов, а также озерных отложений, покрывающих непосредственно рудную залежь. Перекачка пульпы производилась из одной долины в другую. Драги работали по 5 часов в день при протяженности пульпопровода около 4 миль и величине гидростатического напора 600 футов. Затраты на создание таких драг оцениваются в 3,5 млн. долл. Гидравлические драги могут производить выемку несцементированных галечников при глубине воды до 200 футов и перемещать их на расстояние, равное примерно 1 мили. Стоимость получения 1 *т* твердого грунта с океанского дна составляет около 0,25 долл.

Эрлифтовые драги

Несмотря на то что для выемки грунтов, преобразованных в суспензированную жидкость, применяются разнообразные землесосные механизмы, эрлифтовый метод не получал широкого применения в горнорудной промышленности до тех пор, пока при его помощи не начали разработку алмазоносных галечников морского дна близ западного побережья Африки.

Сущность метода состоит в следующем. В погруженную трубу производится нагнетание сжатого воздуха на глубину порядка 60% от величины погружения. В результате этого плотность столба пульпы внутри трубы понижается, что вызывает ее движение вверх по трубопроводу. При расположении верха трубы невысоко над поверхностью воды произойдет излив воздушно-водяной смеси, напротив в нижней части трубы будет наблюдаться резкое всасывание воды, стремящейся заполнить то пространство, которое освободилось после излива смеси жидкости и воздуха; таким образом, снизу вверх вместе с водой может перемещаться значительное

количество измельченного грунта. Подобно многим другим системам, предназначенным для перекачивания сыпучих материалов, эрлифтовые устройства являются сравнительно несложными конструкциями. Известно, что в тех случаях, когда возникала острая необходимость срочно начать разработку какого-то объекта, сборка воздушного подъемника производилась за очень короткое время, конечно, при подходящих для этого условиях. Военно-морской флот США использовал переносную, собираемую в поле, эрлифтовую установку для выемки алевритового ила в заливе Субик (Филиппины) с глубины 57 футов. В этой установке применялась 2-дюймовая труба, по которой воздух под давлением 75 футов на 1 кв. дюйм подавался в 20-дюймовую грунтоподъемную трубу. Снаряд стационарно укреплялся на дне и в таком положении производил выемку алевритового ила из проделанного им углубления диаметром 10 футов и глубиной 3—5 футов. Та же драга с глубины 70 футов способна поднимать пульпу, представленную смесью ила и воды, на высоту 40 футов выше поверхности моря. Автору этих строк приходилось наблюдать, как при помощи эрлифтового устройства с плоского дна на поверхность воды поднимались небольшие свинцовые пластинки.

Помимо чрезвычайной простоты конструкции (нет подводных движущихся узлов), эрлифтовые подъемники, работающие без всасывания, имеют то достоинство, что могут соединяться с плавучими линиями подвижных, гибких трубопроводов. Однако практическое применение рассматриваемых устройств жестко ограничено глубиной, так как стоимость подаваемого сжатого воздуха экспонентно возрастает с увеличением глубины выемки грунта.

Разработка полезных ископаемых из отложений, перекрытых донными морскими осадками

Помимо нефти и газа, единственным полезным ископаемым, добываемым в настоящее время из отложений, перекрытых современными морскими осадками, является сера. Следует отметить, что серу в отличие от рудных полезных ископаемых не разрабатывают при помощи пробитых с берега шахтных выработок. Так же, как это делается и на суше, серные залежи, располагающиеся ниже морского дна, эксплуатируются посредством метода Фраша, который был описан выше.

Разработка нефтяных месторождений производится путем разбуривания нефтеносных толщ, причем забои скважин останавливаются ниже уровня газовой шапки залежи, что приводит к свободному изливу нефти на поверхность по обсадным трубам. Нередко пластовое давление в нефтяной залежи столь велико, что под его

воздействием нефть естественно фонтанирует через скважину. Если же энергия пласта недостаточна для фонтанирования скважины, нефть извлекают на поверхность при помощи насосов. При разработке морских нефтяных месторождений добытая нефть хранится либо в резервуарах, укрепленных над уровнем моря, либо перекачивается на берег по трубопроводу, уложенному на дне. Вопросам содержания нефти в емкостях непосредственно на дне моря посвящено множество исследований, однако, насколько известно, до сих пор еще не созданы крупные подводные нефтехранилища.

РАЗРАБОТКА ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ, ЗАЛЕГАЮЩИХ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ДОННЫХ ОСАДКОВ ОКЕАНА

Среди известных, но еще не разрабатываемых полезных ископаемых океанского дна, наиболее важными с экономической точки зрения являются фосфоритовые и марганцевые конкреции. Для их добычи предлагалось много различных методов. Среди них наибольший практический интерес представляют еще никак не названные устройства на гусеничном ходу, которые, по замыслу их создателей, должны опускаться на дно океана, загружаться там конкрециями и затем всплывать на поверхность; управляемые экипажем батискафы гусеничного типа, мощность которых вполне достаточна, чтобы они работали на дне как скреперы, и, наконец, управляемые подводные лодки большого тоннажа, снабженные сферическими контрольными камерами и обладающие плавучими емкостями для хранения добытых полезных ископаемых, в частности конкреций, которые помещаются в эти резервуары, вытесняя при этом заключенную в них балластную воду.

Однако с точки зрения рентабельности добычи в ближайшем будущем заслуживают внимания лишь два метода извлечения конкреций со дна океана: глубоководное механическое драгирование и глубоководное гидравлическое извлечение грунта. Для разработки конкреций, лежащих на глубинах не более 2000 футов, целесообразно, по-видимому, использовать драги с грейферными саморазгружающимися ковшами. При этом уместно напомнить, что большинство исследователей считает, что конкреции располагаются на поверхности донных осадков океана в виде отдельного, единичного монослоя, мощность которого не превышает диаметр конкреций. При таком допущении в процессе очищения океанского дна от конкреций с экономической точки зрения важна полная загрузка черпательного ковша конкрециями, так как на спуско-подъемные операции ковша расходуется значительное время. Это обстоятельство в свою очередь требует значительных габаритов подъемно-

го устройства. Например, для подъема 5 *т* конкреций при 90%-ной очистке разрабатываемого участка, где концентрация конкреций составляет 2 фунт/кв. фут морского дна, грейферный черпатель должен очистить около 5500 кв. футов морского дна. В этом случае площадь черпателя в раскрытом виде должна быть около 7,5 кв. футов. Можно представить, какие значительные трудности возникают в связи с креплением и перемещением подобного устройства при его разгрузке на поверхности. Однако имеются основания считать, что в случае разработки фосфоритов морского дна при их концентрациях порядка 30—50 фунт/кв. фут и глубинах воды не более 500 футов применение грейферных черпателей окажется экономически оправданным.

Глубоководное драгирование

Некоторые модификации глубоководного механического драгирования, по-видимому, являются наименее сложными из обсуждавшихся методов разработки океанских конкреций. Применяемое оборудование отличается простотой, низкой стоимостью и используется океанографами в течение уже почти 100 лет для извлечения осадков морского дна с глубин порядка 30 000 футов. Поскольку существующие модели черпака драги используются лишь для снятия тонкого поверхностного слоя осадков, характеристика которых известна до начала разработки, то их следует несколько переконструировать, с тем чтобы они соответствовали намеченным задачам. На рис. 71 показана общая схема разработки конкреций океанского дна методом драгирования. А один из типов драговых черпаков, применяемых в глубоководных условиях для извлечения многотонных проб конкреций с морского дна, изображен на рис. 67.

В современных условиях существует возможность создания весьма большого числа разнообразных систем драгирования. Мы ограничимся лишь тем, что рассмотрим в качестве иллюстрации систему, которая дает самое общее представление о методе. В этом случае операция драгирования производится при помощи двух движущихся в море судов. В качестве добывающего судна может быть использован буксир океанского типа водоизмещением 2000 *т*, на котором установлен двигатель мощностью 2000 *л. с.* Такое судно способно производить драгировку на глубинах до 5000 футов, обладая при этом прекрасной маневренностью. Проект предусматривает размещение на добывающем корабле жилых помещений для всей команды, ведущей разработку конкреций, а также возможность использования главных генераторов в качестве источников электроэнергии для лебедок. Во время работ на перемещение самого судна будет расходоваться лишь небольшая

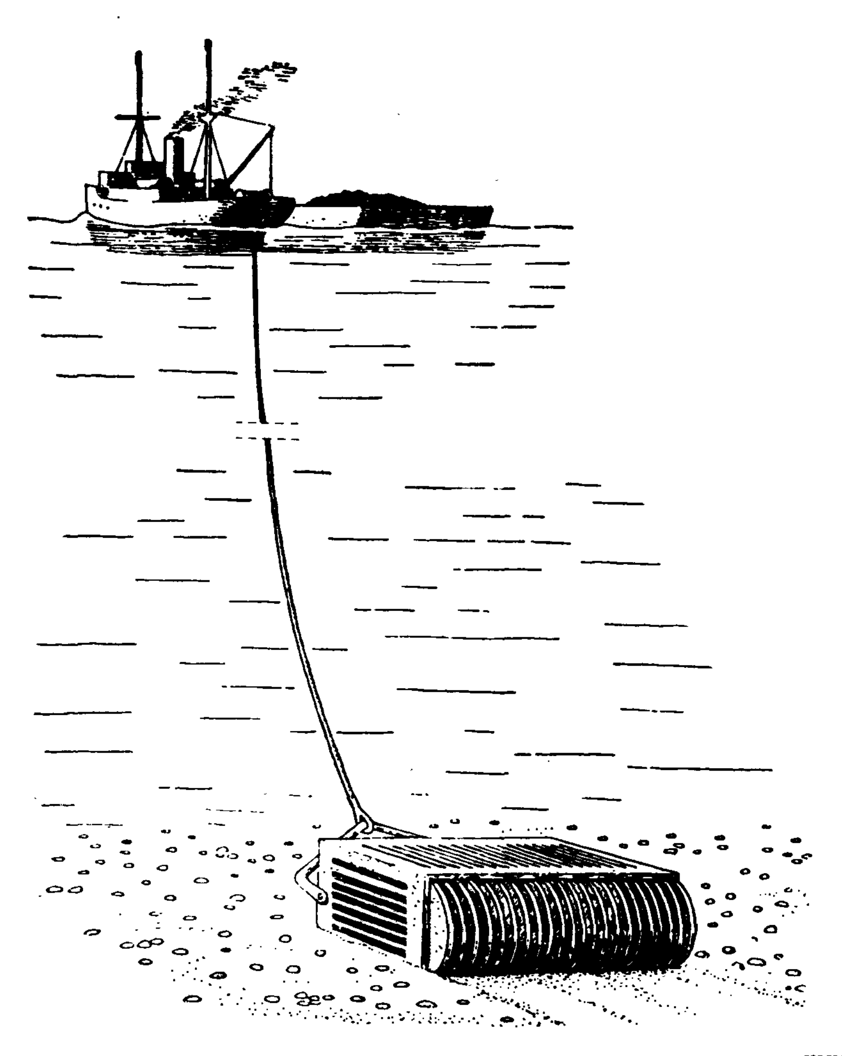


Рис. 71. Глубоководное драгирование является довольно несложным, но в условиях мелкого моря эффективным методом разработки поверхностных осадков (Меrо, 1960b).

доля общей мощности. Как лучший вариант для ведения разработки конкреций на океанском дне желательно создание специального корабля, оборудованного многочисленными новейшими устройствами и усовершенствованиями, однако и сегодня для этих целей

можно переделать существующие суда, затратив около 1 млн. долл. на каждую модификацию.

Второй корабль, участвующий в разработке конкреций, представляет собой океанскую самоходную баржу, емкость которой достаточна для хранения около 5000 *т* добытых и очищенных конкреций. На барже имеется оборудование для очистки конкреций от различных обломочных компонентов, извлекаемых с океанского дна, а также небольшой двигатель, позволяющий ей следовать во время работ за добывающим судном. Если подобная баржа не используется как транспортное судно, то на ней должны быть предусмотрены устройства для быстрой перегрузки добытого материала на ожидающий погрузки транспорт.

Габариты драгового ковша не должны по возможности превышать размеры, гарантирующие безопасность работы в море. Так, для судна водоизмещением 2000 *т* наибольшим из практически оправданных габаритов драгового ковша являются размеры 20 × 12 × 3 фута. Вес такого ковша около 3 *т*, а его емкость, полагая, что он заполняется на 65% всего объема, при плотности извлекаемого материала 56 фунт/куб. фут составляет около 13 *т* при каждом подъеме.

Погружение ковша драги на дно моря происходит со скоростью свободного падения, которая на основании соответствующих гидродинамических расчетов должна достигать 600 фут/мин. Драговый ковш следует снабдить источником звуковых сигналов для определения момента достижения им морского дна. После заполнения ковша конкрециями его извлекают на поверхность. Телевизионные камеры, вмонтированные в драговый ковш, позволяют просматривать океанское дно и следить за ходом наполнения драги конкрециями. Телевизионный кабель целесообразно при этом поместить внутрь драгового троса, для того чтобы избежать осложнений, связанных с двухкабельной драговой линией. Стоимость подобных устройств оценивается в 25 тыс. долл. Однако эти дополнительные расходы невелики по сравнению со стоимостью обычного оборудования драги, включая буксирный трос, и они, несомненно, будут оправданы возросшей эффективностью операций по разработке.

Когда драговый ковш поднят на поверхность, его при помощи особых подъемных механизмов проводят над кормой добывающего судна и разгружают в специальный приемный бункер. Из бункера конкреции транспортируются при помощи насоса и трубопровода на баржу, где они временно хранятся. Поскольку конкреции обычно сложены веществом сравнительно малой плотности, отличающимся неабразивным характером, то их без каких-либо осложнений можно перекачивать по резиновым трубам. На барже конкреции отделяются от безрудных осадков, измельчаются и складируются

в особые помещения, спроектированные таким образом, чтобы можно было производить быструю перегрузку материала с баржи на транспортное судно.

Произведем оценку стоимости текущих операций по глубоководному драгированию океанских конкреций, полагая, что продолжительность работ в океане составит 300 дней в году, и при условии фрахта добывающего судна и склада-баржи (в долл.).

А. Твердые эксплуатационные расходы за год:

1) Годовой фрахт добывающего судна при стоимости одного дня фрахта 2500 долл.	912 500
2) Годовой фрахт баржи для хранения при стоимости одного дня фрахта 500 долл.	185 000
3) Расходы по амортизации оборудования, включая стоимость затрат на его текущий ремонт, эксплуатацию и т. п. (источник звуковых сигналов на драговом ковше, драговые ковши, камеры, регистраторы глубины, дробилки, различные передающие системы и т. д.)	320 000
4) Зарплата рабочих, сотрудников по наблюдению и контролю за ведением разработки и руководящего состава	667 500
Общая сумма в год	2 085 000

Б. Переменные эксплуатационные расходы за год (зависят главным образом от глубины драгирования):

5) Лебедка — 5200 долл. на каждую тонну подъемной мощности; расходы на амортизацию и поддержание лебедки в рабочем состоянии составляют 40% общей суммы годовых расходов.

6) Тросы, меняемые 4 раза в год; каждый раз полная стоимость.

7) Энергия, считая 0,02 *долл./л. с./час* при 300 рабочих днях в году и 20-часовой работе в сутки.

Принято считать, что время операций по разработке будет сокращено на 18% в связи с плохой погодой, задержками, связанными с транспортировкой руды, и т. п. При продолжительности рабочего дня 24 часа ежедневно выделяется в среднем 4 часа на текущий ремонт. Принимая во внимание приведенные выше данные и допуская, что общая электрическая и механическая эффективность подъемной системы составляет 65% при запасе прочности троса 2,5 и что скорость протаскивания драгового ковша по океанскому дну равна 3 фут/сек., можно подсчитать, каковы будут затраты по добыче конкреций со дна океана при различных глубинах драгирования (табл. 37). Общий вес поднимаемой системы слагается из погруженного в воду веса самого груза конкреций, веса драгового ковша, а также усилий, затрачиваемых на волочение драгового ковша и троса. Более подробное обсуждение вопросов, касающихся этих усилий и прилагаемых для их преодоления мощностей, можно найти в одной из предыдущих работ Меро (Mero, 1959).

Темпы и стоимость разработки методом глубоководного морского драгирования в значительной мере зависят от глубины производимых работ, поскольку глубина определяет время, расходуемое на спуско-подъемные операции драгового ковша. В горнорудной промышленности принята стандартная скорость подъема — 2000—3000 фут/мин. Сопротивление, возникающее при подъеме ковша драги сквозь толщу воды, меняется в квадратичной зависимости от скорости, а мощность, требующаяся для подъема драги,— в кубической. В тех случаях, когда скорость движения ковша (допуская его идеальную обтекаемую форму) превосходит 1000 фут/мин., необходимая мощность столь велика, что даже при увеличении темпов добычи стоимость единицы получаемого продукта не снижается, а, наоборот, в свою очередь начинает расти. Данные табл. 37 подтверждают сказанное.

Например, при скорости подъема 1500 фут/мин. с глубины 5000 футов стоимость добываемого сырья превышает его стоимость при скорости подъема 1000 фут/мин. Для данного типа драгового ковша существует максимальный экономически рентабельный предел скорости подъема, который рассчитывается при помощи особых методов. Обтекаемая форма драги, очевидно, выгодно отразится на экономических показателях добычи при скоростях подъема в воде более 1000 фут/мин., но не превышающих 2000 фут/мин.

При работе на глубинах менее 5000 футов, вероятно, можно производить разработку залежи с одного судна при помощи двух драговых ковшов одновременно. Каждый из двух драговых ковшей соединяется с одним из концов подъемного троса; при этом устраняется необходимость в дополнительном барабане лебедки и во втором тросе. При опускании одного ковша происходит подъем другого. Такая совмещенность операций позволит примерно вдвое сократить эксплуатационные расходы на единицу добываемого сырья и заметно снизит капиталовложения в систему подъемных механизмов.

Поскольку в каждом цикле драгирования основная часть времени приходится на наполнение ковша драги при волочении его по дну океана (в некоторых случаях занимающего более 70% времени), то при наличии залежей с относительно высокой концентрацией конкреций стоимость получения 1 *т* конкреций существенно снизится, как это показано в табл. 38. Правда, при таком методе драгирования крайне слабо осуществляется детальный контроль на том участке морского дна, куда опустилась драга. К счастью,

Таблица 37

Затраты на получение конкреций со дна океана методом глубоководного драгирования и темпы добычи [1])

Глубина, футы	Диаметр троса, дюймы	Скорость погружения, фут/мин	Скорость подъема, фут/мин	Общий вес драги, *т*	Статическая нагрузка на лебедку [2]), *т*	Средняя мощность, *л. с.*	Продолжительность цикла [3]), мин.	Производительность, *т/день*	Эксплуатационные расходы, долл./год	Стоимость получения 1 *т* конкреций, долл.
1 000	1	300	400	0,985	10,91	407	20,08	598	2 167 200	12,10
1 000	1	300	750	3,465	13,39	935	18,66	643	2 214 700	11,50
1 000	1	300	1000	6,175	16,10	1502	18,23	658	2 265 700	11,50
3 000	1	300	400	1,000	11,61	434	33,05	363	2 172 600	20,00
3 000	1	300	750	3,517	14,13	990	28,80	416	2 227 600	17,85
3 000	1,25	300	1000	6,258	17,16	1600	27,80	431	2 285 380	17,70
3 000	1	600	750	3,517	14,13	990	23,80	505	2 227 600	14,70
3 000	1,25	600	1000	6,258	17,16	1600	22,50	534	2 285 380	14,30
5 000	1	300	400	1,115	12,43	465	46,02	261	2 188 400	28,00
5 000	1,25	300	750	3,568	15,34	1072	38,94	308	2 247 800	24,40
5 000	1	600	400	1,115	12,39	465	37,69	318	2 188 400	23,00
5 000	1,25	600	750	3,568	15,34	1072	30,61	392	2 247 800	19,10
5 000	1,25	600	1000	6,360	18,43	1720	28,44	421	2 311 300	18,30
5 000	1,50	600	1500	14,290	27,77	3880	26,27	456	2 520 000	18,40
5 000	2	600	2000	25,420	40,31	7520	25,19	476	2 867 500	20,50
8 000	1,25	300	750	3,605	16,70	1168	55,10	218	2 371 180	32,10
8 000	1,25	600	750	3,605	16,70	1168	41,78	287	2 371 180	27,60
10 000	1,25	300	750	3,696	18,70	1308	64,26	187	2 304 300	41,20
10 000	1,25	600	750	3,696	18,70	1308	47,60	252	2 304 300	30,60

[1]) Разработка производится в описанных выше условиях и при помощи указанного выше оборудования. При этом допускается, что концентрация конкреций на дне океана составляет 1 фунт/кв. фут, а эффективность их извлечения равна 80%.

[2]) Сумма усилий драги плюс вес черпака и груза в морской воде.

[3]) Время, требующееся для полного цикла драгирования, включая спуск, загрузку, подъем и разгрузку.

залежи марганцевых конкреций характеризуются столь интенсивным латеральным развитием, что их можно разрабатывать путем неупорядоченных бессистемных пересечений, не опасаясь, что в течение многих лет они пересекутся.

Как уже отмечалось, эксплуатационные расходы на производство всех операций по глубоководному драгированию оцениваются в 2 млн. долл., при условии, что корабль и баржа фрахтуются. В эту сумму включены затраты на переоборудование добывающего судна и баржи, на саму систему драгирования, оплата расходов по конструированию и различные расходы начального периода. Отдельно оценивается стоимость исследовательских работ, которые предшествуют созданию горнорудного оборудования. Стоимость добывающего судна водоизмещением 2000 *т* определяется примерно в 6 млн. долл. При этом полагается, что постройка этого судна будет производиться на американских верфях. Но для тех же целей можно переделать и старое судно, поскольку вносимые изменения в его основную конструкцию сравнительно невелики. В этой главе уже описывались основные требования, предъявляемые к барже, которая должна участвовать в разработке конкреций. На ней следует создать устройства для очистки конкреций и их измельчения, а также емкости для хранения. Общая стоимость оборудованной таким образом баржи оценивается примерно в 1,5 млн. долл. Для этих целей вполне пригодны баржи обычного типа.

Гидравлическое драгирование в условиях глубокого моря

Гидравлическое драгирование донных морских осадков является, при современном уровне развития горнодобывающих средств, одним из самых крупномасштабных и эффективных методов разработки. Как правило, гидравлические драги оборудованы двигателем и помпой, находящимися внутри корпуса корабля. Помпа обычно помещается несколько ниже уровня воды бассейна, где движется корабль. Необходимым условием метода является создание на всасывающем патрубке помпы вакуума, позволяющего прокачивать через нее гидромассу (смесь воды и частиц грунта). Таким образом, применение гидравлического драгирования жестко ограничивается глубиной, с которой может производиться откачивание. В атмосферных условиях максимальное всасывание, создаваемое помпой, равно либо атмосферному давлению, либо напору примерно 34 футов водяного столба. Однако при образовании вакуума на всасывающем патрубке помпы возможно кипение воды. В целом гидравлическое драгирование эффективно до 25-футовой глубины погружения всасывающей головки. Если же мы пренебрежем трением жидкости и допустим, что в трубопроводе отношение жидкость/твер-

Таблица 38

Темпы и стоимость добычи конкреций методом глубоководного драгирования при различных концентрациях конкреций на дне моря[1])

Глубина, футы	Скорость погружения, фут/мин.	Скорость подъема, фут/мин.	Производительность (*т/день*) при различных концентрациях конкреций, фунт/кв. фут				Стоимость добычи (*долл./т*) при различных концентрациях конкреций, фунт/кв. фут			
			0,5	2	5	10	0,5	2	5	10
1000	300	750	396	935	1157	1460	18,60	7,90	6,40	5,05
3000	300	750	298	521	614	655	24,90	14,25	12,10	11,30
3000	600	750	349	667	825	900	21,30	11,10	9,00	8,25
5000	300	750	238	362	404	436	31,50	20,70	18,60	17,20
5000	600	1000	300	530	626	666	25,70	14,55	12,30	11,55
8000	600	750	225	333	369	383	35,10	23,70	21,40	20,60

1) Остальные условия добычи остаются теми же, что отмечены в табл. 37.

дое вещество равно 10 : 1, то максимальная глубина, с которой можно было бы поднимать осадки, считая, что плотность воды постоянна на всех глубинах, составит около 250 футов. Это отношение может быть увеличено и тем самым существенно увеличена глубина драгирования. Однако, учитывая расход энергии на преодоление трения жидкости, а также на подъем твердых веществ по грунтопроводу, следует иметь в виду те предельные значения глубин, выше которых оплата расходуемой энергии резко увеличивает стоимость извлекаемого материала. Поэтому, если глубина воды не меньше нескольких сотен футов, помпа должна быть погружена в воду вне зависимости от типа применяемой гидравлической драги. Однако это вовсе не означает, что помпа должна быть размещена непосредственно близ океанского дна. Положение помпы относительно поверхности океана определяется величиной отношения жидкость/твердое вещество в транспортируемой по трубопроводу пульпе и скоростью подачи жидкости. Согласно некоторым точкам зрения, имеются определенные преимущества, когда помпа приближена к поверхности на максимально возможное расстояние. Такое положение помпы обосновывается следующими приводимыми ниже расчетами.

Основными элементами системы, при помощи которой осуществляется глубоководное гидравлическое драгирование, являются линия трубопровода, помпа и двигатель, всасывающие головки и плавательные средства. В одном из вариантов этого метода разработки предусматривается спуск в воду агрегатов системы, которые закреплены в подвешенном состоянии на плавающем судне. Однако такая комбинация имеет ряд недостатков. Вертикальные колебания судна, происходящие под воздействием волн, передаются на агрегаты системы в виде попеременных сжатий линии трубопровода, что приводит к его поломке. Кроме того, вся эта система, включая судно и землесосные агрегаты, оказывается практически непригодной к эксплуатации в штормовых условиях. Появляется необходимость монтажа агрегатов на особых поплавках, которые тем самым становятся составной частью всей системы. Как показано на рис. 72, главный поплавковый резервуар располагается ниже поверхностного, турбулентного, слоя океана, благодаря чему вертикальные волновые движения не передаются на землесосный агрегат. Второй поплавок, стабилизирующий, находящийся на поверхности, позволяет удерживать землесосные агрегаты на плаву. Поскольку 98% веса землесосных агрегатов падает на основной поплавок, вертикальные колебания, возникающие от воздействия волновых движений на стабилизирующий поплавок, в целом не будут передаваться на землесосные агрегаты. Двигатель и помпа рассматриваемой системы размещены внутри

основного поплавка. Последний имеет несколько более крупные габариты, чем это можно было бы полагать, исходя из конструктивных особенностей заключенных в нем узлов. В качестве балласта поплавок загружают морской водой, что позволяет драгирующей системе сохранять правильное положение. В случае неисправности двигателя или помпы балласт откачивается из резервуара, и весь агрегат всплывает на поверхность. Через люк, находящийся в верхней части корпуса поплавкового резервуара, команда может легко проникнуть внутрь для ведения ремонтных работ. При внезапной поломке помпы или двигателя должны автоматически открыться клапаны обратного хода, находящиеся по всей длине трубопровода, что приведет к спуску имеющихся в системе конкреций и, таким образом, предотвратит засорение трубопровода.

Приводимые ниже расчеты относятся к способу разработки на глубине 10 000 футов. Однако они могут быть экстраполированы на ведение добычи и на других глубинах, с учетом, конечно, тех ограничений, которые связаны с прочностью применяемых материалов.

Исходные данные расчетов следующие:

1) глубина разработки — 10 000 футов;
2) максимальный диаметр добываемых конкреций — 6 дюймов;
3) внутренний диаметр трубопровода — 20 дюймов;
4) скорость движения пульпы по трубопроводу — 15 фут/сек.;
5) отношение жидкость/твердое вещество в трубопроводе — 10 : 1 (по весу);
6) процентное содержание конкреций в пульпе — 5% (по весу), при допущении, что 50% твердых веществ представлено нерудной массой;
7) удельный вес твердых компонентов пульпы — 2,1;
8) простой из-за плохой погоды — 20% всего времени;
9) ремонт оборудования и т. п. — 16% всего времени.

Общий вес драгирующей системы — около 2500 *т* — распределяется следующим образом (в *т*):

1) трубопровод (при толщине стенки трубы 1 дюйм) — 10 000 футов при 225 фунт/фут —1125;
2) помпа диаметром 20 дюймов — 25;
3) двигатель мощностью 8000 *л. с.*—30;
4) основной поплавок (диаметр 20 футов, толщина стенок 3 дюйма, длина 250 футов) — 1050;
5) стабилизирующий поплавок (диаметр 6 футов, толщина стенок 2 дюйма, длина 30 футов) — 10;
6) воздух в главном поплавке под давлением до 450 фунт/кв. дюйм — 100;
7) вес жидкости в линии трубопровода — 70;
8) различные устройства и агрегаты — 100.

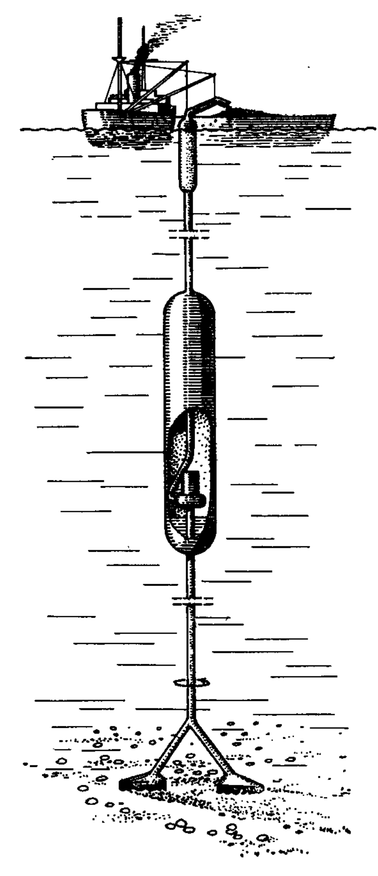


Рис. 72. Глубоководная гидравлическая драга представляет собой, в сущности, гигантский пылесос, созданный для отбора тонкого поверхностного слоя осадков и относительно слабо нарушающий при этом нижележащие осадки. Показанная на рисунке модификация может вращаться вокруг своей вертикальной оси, причем размеры обработанной землесосными головками площади морского дна определяются скоростью горизонтального перемещения всей драгирующей системы, которая, как правило, движется довольно медленно (Mero, 1960b).

Таким образом, на главный поплавок приходится нагрузка в 2635 *т*, на стабилизирующий — около 28 *т*, остальные 150 *т* представляют собой балласт (морская вода), помещаемый в емкость главного поплавка.

Запас прочности линии трубопровода, сооруженной из стальных труб, выдерживающих нагрузку 80 тыс. фунт/кв. дюйм, достигает

примерно 3. При желании увеличить запас прочности следует использовать трубы конического сечения.

Скорость течения жидкости, необходимая для переноса конкреций по трубопроводу

Скорость падения тел в вязкой среде, характеризуемой числом Рейнольдса более 5, подчиняется закону Ньютона. Последний можно следующим образом выразить в единицах английской системы измерения:

$$V_t = 6{,}55\left[\frac{P_s - P_w}{P_w}(d)\right]^{1/2},$$

где:

V_t — конечная скорость падения твердых тел в статической жидкости под действием силы тяжести, фут/сек.;

P_s — удельный вес твердого тела;

P_w — удельный вес жидкости;

d — диаметр твердого тела, допуская, что оно имеет сферическую форму, футы.

Для решения этой задачи был проведен ряд экспериментов, моделирующих падение марганцевых конкреций в столбе воды (Mero, 1959). Результаты экспериментов, в которых использовались конкреции сферической формы, хорошо согласуются с теоретическими расчетами. Однако в действительности при переносе твердого тела движущимся вверх столбом воды скорость, необходимая для поддержания и транспортировки этого твердого тела, на 10% должна превышать скорость падения такого тела в столбе спокойной воды. Другие факторы, такие, как стеночные эффекты, тормозящие эффекты и факторы сферичности, будут изменять и уменьшать скорость течения жидкости, которая необходима для поддержания конкреций.

Гидравлическое драгирование обычно используется для разработки определенных залежей конкреций, однако его можно широко применять при эксплуатации всех тех месторождений, в которых диаметр добываемых конкреций не превышает половину диаметра трубопровода. Поэтому при расчете этого метода следует прежде всего принимать во внимание глубину залежи и размеры слагающих ее конкреций. К счастью, как видно на фотографиях морского дна, марганцевые конкреции в большинстве случаев характеризуются сравнительно одинаковой формой и размерами (рис. 51, 56 и 57).

Скорость движения жидкости, необходимая для поддержания конкреции диаметром 6 дюймов и с удельным весом 2,1, равна

примерно 4,7 фут/сек. без учета стеночного эффекта и факторов торможения. А так как средний диаметр всех конкреций, проходящих по трубопроводу, обычно меньше 6 дюймов, то средняя скорость течения жидкости, которая необходима для переноса всех конкреций, в действительности будет несколько меньше этой величины.

Распределение мощностей при разработке подводных залежей методом гидравлического драгирования

В этом методе разработки применяется стандартная 20-дюймовая драговая помпа центрифужного типа с вертикальным расположением оси н соса (см. рис. 72). Всасывающий патрубок помпы

Таблица 39

Значения поправочного коэффициента f, используемого при решении уравнения Вайсбаха
(O'Brien et al., 1937) [1])

Диаметр трубы, дюймы	Средняя скорость течения жидкости, фут/сек		
	10,0	15,0	20,0
10	0,0206	0,0201	0,0197
12	0,0201	0,0196	0,0192
14	0,0196	0,0192	0,0188
16	0,0192	0,0188	0,0184
18	0,0188	0,0183	0,0181
20	0,0184	0,0180	0,0177

[1]) Допускается, что жидкость движется по прямой гладкой трубе.

соединен с верхним разгрузочным концом трубопровода, длина которого равна 10 000 футам. Мощность, требующаяся для функционирования этой системы, определяется по стандартной формуле гидромеханики. Высота напора с учетом потерь на трение может быть вычислена из уравнения

$$h_L = f\frac{L}{D}\frac{V^2}{2g},$$

где:

h_L — высота напора с потерей на трение, футы;

f — поправочный коэффициент (табл. 39);

L — длина трубопровода, футы;

D — диаметр трубы, футы;

V — скорость течения жидкости, фут/сек.;
g — ускорение силы тяжести фут/сек^2.

В этом случае при $f=0{,}0180$

$$h_L=\frac{(0{,}0180)\,(10\,000\ \text{футов})\,(15\ \text{фут/сек.})^2}{(20/12\ \text{футов})\,(2)\,(32{,}2\ \text{фут/сек.}^2)}=377\ \text{футам.}$$

Плотность перекачиваемой жидкости примерно равна 71 фунт/куб. фут (величина r). Морская вода, имеющая плотность 64 фунт/куб. фут, будет поддерживать $64/71\times(10\,000$ фут.$)=9020$ футов столба жидкости в линии трубопровода. Предположим, что при разработке подъем пульпы будет производиться на высоту 20 футов выше уровня моря, для того чтобы погрузить добытый материал на баржу, тогда общая высота, на которую помпа должна подавать перекачиваемую пульпу по линии трубопровода, выразится величиной в 1000 футов (Z). Мощность, требуемая для преодоления веса жидкости и трения жидкости, составит:

$$E=\frac{p}{w}+\frac{V^2}{2g}+Z+h_L=0+\frac{(15\ \text{фут/сек.})^2}{2\,(32{,}2\ \text{фут/сек.}^2)}+1000\ \text{фут}+377\ \text{фут}=$$
$$=1381\ \text{фут-фунт/фунт жидкости.}$$

Вес поднимаемого материала:

$$(15\ \text{фут/сек.})\,(20/12\ \text{фут})^2\left[\frac{\pi}{4}\right](71\ \text{фунт/фут}^3)=2320\ \text{фунт/сек.}$$

Следовательно, требующаяся мощность в *л. с.* равна

$$P=\frac{(1381\ \text{фут-фунт/фунт})\,(2320\ \text{фунт/сек.})}{550\ \text{фут-фунт/сек./л. с.}}=5830\ \textit{л. с.}$$

Считая, что общая эффективность электрической, механической и гидравлической частей системы составляет 75%, получаем величину общей подводимой мощности равной

$$P=\frac{5830\ \textit{л. с.}}{75\%}=7780\ \textit{л. с.}$$

Землесосные головки

В этом разделе описывается несколько конструкций землесосных головок, применяемых при гидравлическом драгировании в условиях глубокого моря.

1) Простая землесосная головка, захватывающая участок шириной 15 футов. Площадь всасывающего отверстия $15\times0{,}5$ футов, скорость всасывания около 5 фут/сек. Поскольку в конструкции головок этого типа не предусмотрены особые устройства, позволяющие им перемещаться в воде с относительно высокими скоростями, для ведения экономически оправданной разработки необходимы залежи конкреций с концентрацией не менее 10 фунт/кв. фут.

2) Простая землесосная головка, захватывающая участок шириной около 15 футов. Эта землесосная головка может перемещаться вперед и назад по океанскому дну, при этом вся драгирующая система движется очень медленно (со скоростью менее 0,2 мили/час) в поперечном направлении относительно движения всасывающей головки. Очевидно, что в рассматриваемом устройстве должны быть агрегаты, приводящие в движение и управляющие перемещением землесосной головки. Однако наличие таких движущих и направляющих агрегатов существенно усложнит конструирование, создание и эксплуатацию земснарядов подобного типа.

3) Две землесосные головки укреплены под некоторым углом одна относительно другой на всасывающей трубе (рис. 72). На дне моря одна всасывающая головка отстоит от другой на расстоянии примерно 100 футов. Вся драгирующая система медленно вращается над поверхностью дна моря со скоростью 1 оборот в минуту. Всасывающие патрубки каждой головки сечением 8 футов обрабатывают поверхность морского дна со скоростью примерно 90 кв. фут/мин. Рассматриваемая система позволяет эффективно разрабатывать залежи, в которых концентрация конкреций не опускается ниже 2 фунт/кв. фут, полагая при этом, что эффективность извлечения составляет 70%. Устройства, при помощи которых осуществляется перемещение этой системы, могут быть укреплены через некоторые интервалы вдоль линии трубопровода. Подобное их расположение позволит осуществлять латеральное перемещение землесосных головок в воде к новым участкам разработки. Однако для этих же целей можно использовать океанские течения. Скорость передвижения всей системы гидравлического драгирования должна быть около 10 фут/мин.

Поскольку марганцевые конкреции располагаются на поверхности рыхлых осадков морского дна, то для их отделения не требуется никаких особых механизмов. В нижней части землесосных головок выступают удлиненные зубцы, несколько напоминающие грабли, при помощи которых производится отделение конкреций от осадка и подача их во всасывающий патрубок системы. Входные отверстия землесосных головок перемещаются над осадком при помощи особых опор, что позволяет избежать отсасывания чрезмерно больших количеств осадка, на котором залегают конкреции. Наибольшая конкреция, которая могла бы быть извлечена при помощи одного из рассмотренных выше трех методов гидравлического драгирования, очевидно, имеет около 6 дюймов в диаметре.

С особой тщательностью следует конструктивно продумать устройство входного отверстия землесосной головки. Оно должно быть рассчитано таким образом, чтобы обеспечить в ходе разработки на дне моря проток постоянного количества воды со скоростью, достаточной для того, чтобы переносить конкреции до входного отверстия землесосной головки и далее по линии трубопровода.

Основная положительная особенность обсуждаемого метода разработки состоит в том, что из всего электрического оборудования системы под водой находятся лишь телевизионные камеры, которые укреплены на землесосных головках. Двигатели и помпы, работающие на глубине около 1000 футов, размещены внутри поплавкового резервуара с повышенным давлением воздуха. Для гидравлического драгирования могут быть использованы стандартные двигатель и землесосная помпа, которые в этом случае не потребуют значительных изменений.

Телевизионные камеры, установленные на землесосных головках, позволят оператору наблюдать за ходом разработки и следить за эффективностью очистки морского дна от конкреций. Так как эта система действует подобно пылесосу, засасывая все рыхлые осадки в трубопровод, то можно не опасаться, что во время ее работы поднимутся облака из осадков и помешают наблюдению над морским дном. Кроме того, оператор будет располагать общей системой контроля, позволяющей следить за положением землесосных головок на морском дне. Таким образом, телевизионные камеры сыграют первостепенную роль при контролировании разработки залежи, позволяя проходить ее серией тесно располагающихся пересечений и избежать нежелательных перекрытий.

Производительность работ

Если перекачивание пульпы будет происходить со скоростью 2320 фунт/сек. при 5%-ном содержании в ней конкреций, то суточная производительность драги составит 4180 *т* за 20-часовой рабочий день, или 1,22 млн. *т* в течение года при 292 рабочих днях в году. Изображенная на рис. 72 гидравлическая драга вращается со скоростью 1 оборот в минуту. Она снабжена двумя землесосными головками, разнесенными на 100 футов над дном моря. Сечения приемного отверстия каждой землесосной головки — 8 футов. При условии, что гидравлическая драга такой конструкции будет разрабатывать залежь с концентрацией конкреций около 2 фунт/кв. фут поверхности морского дна и что коэффициент извлечения достигнет 70%, суточная производительность этой драги составит, без каких-либо осложнений, 4180 *т*.

Капитальные и эксплуатационные расходы

Расчет стоимости добычи конкреций со дна океана методом гидравлического драгирования производился таким образом, что может быть применен к разработке на любой глубине. Перечисленные в табл. 40 и 41 эксплуатационные расходы включают стои-

Таблица 40

Расходы на глубоководное гидравлическое драгирование, не зависящие от глубины

Статья расходов	Капитальные затраты, тыс. долл.	Эксплуатационные расходы, тыс. долл./год
Баржа для складирования, используемая емкость 15 тыс. *т*	800	280
Вспомогательное оборудование на барже	400	160
Всасывающие головки	200	200
Телевизионные камеры, кабели и контрольные устройства	50	25
Различное оборудование	600	200
Работы по конструированию	300	—
Накладные расходы	—	300
Постройка драги	500	—
Зарплата рабочих	—	365
Фрахтование добывающего судна водоизмещением 3000 *т*	—	1095
Модификация добывающего судна	1500	—
Итого . . .	4350	2625

Таблица 41

Расходы на глубоководное гидравлическое драгирование в зависимости от глубины

Статья расходов	Капитальные затраты, долл. на 1 фут глубины	Эксплуатационные расходы за год, долл. на 1 фут глубины
Линия трубопровода	40,00	20,0
Плавающее оборудование, включая поплавки, буи и т. п.	20,00	10,0
Помпа	5,00	5,00
Двигатель (80 *долл./л. с.*) (0,778 *л. с./фут*)	62,40	23,70
Силовой кабель (20 долл./фут) (10% глубины)	2,00	1,00
Контрольно-измерительная аппаратура	10,00	10,00
Разное	20,00	10,00
Итого	159,40	79,70

мость амортизации, капитального ремонта, текущего основного ремонта, малярных работ, проценты на капитал, налоги, страховку и другие непредвиденные расходы, связанные с наличием собственности.

Электроэнергия для мотора землесосной системы подается с основных ходовых двигателей судна. Вполне очевидно, что во время разработки на передвижение судна будет расходоваться весьма незначительная мощность. Всей мощности на ведение работ требуется 10 000 *л. с.* В тех случаях, когда ходовые двигатели судна не могут обеспечить столь большой мощности, следует поставить вспомогательный мотор-генератор. Так, для перекачивания пульпы необходимая мощность составляет 0,778 *л. с.* на 1 фут глубины, считая, что общая эффективность системы 75%. Тогда стоимость всей необходимой энергии получается равной

$$(0{,}02 \text{ долл./л. с.} \cdot \text{час})\,(5840 \text{ час/год})\,(0{,}778 \text{ л. с./фут}) = \\ = 91 \text{ долл./фут/год}.$$

Таким образом, суммарные расходы по разработке 1 *т* конкреций методом гидравлического драгирования в условиях глубокого моря при производительности 1,22 млн. *т/год* выразятся следующей цифрой:

$$\frac{2625 \text{ тыс. долл.}}{1{,}22 \text{ млн. } m} + \frac{(79{,}70 \text{ долл.} + 91{,}00 \text{ долл.})\, d}{1{,}22 \text{ млн. } m} = \\ = (2{,}15 + 0{,}00014d) \text{ долл. за } 1\ m,$$

где d — глубина разработки в футах. Следовательно, на глубине 10 000 футов стоимость добычи 1 *т* конкреций составит 2,15 + + 0,00014 (10 000) = 3,55 долл.

Из изложенного следует, что при ведении гидравлического драгирования в обстановке глубокого моря темпы производительности работ являются функцией протяженности трубопровода, скорости движения жидкости по трубопроводу и величины отношения жидкость/твердое вещество. И напротив, темпы производительности не зависят от глубины разработки. Это позволяет на основе уже полученных ранее величин стоимости добычи (табл. 40 и 41) рассчитать методом экстраполяции стоимость работ при различной глубине драгирования. В табл. 42 приведены данные об эксплуатационных расходах, капитальных затратах и других показателях при ведении разработки на различных глубинах. Следует подчеркнуть, что эти данные применимы к системе гидравлического драгирования с описанными выше конструктивными параметрами.

Таблица 42

Стоимость добычи конкреций методом гидравлического драгирования с различных глубин

Глубина, футы	Потребная мощность, *л. с.*	Капитальные затраты на оборудование [1]), долл.	Эксплуатационные расходы на оборудование в зависимости от глубины, долл./год	Расходы на энергию, считая 0,02 *долл./л. с.·час*, долл./год	Твердые эксплуатационные расходы, долл./год	Эксплуатационные расходы, долл./год	Стоимость продукции [2]), долл. за 1 *т* конкреций
1 000	778	4 509 400	79 700	91 000	2 625 000	2 795 700	2,29
2 000	1 560	4 668 800	159 400	182 000	2 625 000	2 966 400	2,43
3 000	2 330	4 828 200	239 000	273 000	2 625 000	3 137 100	2,57
4 000	3 110	4 987 600	318 800	364 000	2 625 000	3 307 800	2,71
5 000	3 890	5 147 000	398 500	455 000	2 625 000	3 478 500	2,85
6 000	4 670	5 306 400	478 200	546 000	2 625 000	3 649 200	2,99
7 000	5 450	5 465 800	557 900	637 000	2 625 000	3 819 900	3,12
8 000	6 220	5 625 200	637 600	728 000	2 625 000	3 990 600	3,27
9 000	7 000	5 784 600	717 300	819 000	2 625 000	4 161 300	3,41
10 000	7 780	5 944 000	797 000	910 000	2 625 000	4 332 000	3,55
12 000	9 340	6 262 800	956 400	1 092 000	2 625 000	4 673 400	3,83
14 000	10 890	6 581 600	1 115 800	1 274 000	2 625 000	5 014 800	4,11
15 000	11 670	6 741 000	1 195 500	1 365 000	2 625 000	5 185 500	4,25
16 000	12 450	6 900 400	1 275 200	1 456 000	2 625 000	5 356 200	4,40
18 000	14 000	7 219 200	1 434 600	1 638 000	2 625 000	5 697 600	4,66
20 000	15 560	7 538 000	1 594 000	1 820 000	2 625 000	6 039 000	4,95

[1]) При этом предполагается фрахтование добывающего судна.
[2]) При годовой добыче в 1,22 млн. *т* конкреций.

Влияние погоды на условия разработки

Успешность разработки океанских конкреций во многом зависит от характера погоды. После проведения весьма тщательной разведки участка океана, намеченного к разработке, крайне желательно получить подробные сведения о распределении глубин на участке, о его удаленности от рынков сбыта, качестве и концентрации конкреций и условии их залегания. Если все перечисленные выше условия окажутся удовлетворительными, то следующим по значимости контролирующим фактором является погода, влияние которой может иногда свести на нет все остальные положительные характеристики выбранного участка. Крайне мала вероятность ведения морских горнорудных работ в районе, который характеризуется такой же погодой, как, например, в Северной Атлантике. Следует также учитывать наличие поперечных океанских течений. Однако, к счастью, самые ценные залежи как по качеству, так и по весовому содержанию находятся вблизи экватора в восточной части Тихого океана и в центральных районах южной половины Тихого океана, известных как области спокойного моря.

Одной из задач при разведке залежи является изучение климата этого участка. Размещаемое на поверхности океана оборудование должно быть спроектировано с учетом его максимальной устойчивости против наиболее сильных штормов, какие только могут ожидаться в районе разработки. Что касается непосредственно самой гидравлической драги, то она должна противостоять любому шторму. Это вполне осуществимо, поскольку основные землесосные узлы драги закреплены преимущественно ниже поверхности турбулентного слоя океана.

Переработка марганцевых конкреций

В настоящее время известно несколько способов доведения океанских марганцевых конкреций до товарных кондиций (Мего, 1959). Для этих целей с точки зрения технологии производства может быть использовано подавляющее большинство уже существующих методов извлечения марганца из низкокачественных руд. Кроме того, для отделения и извлечения из конкреций меди, никеля и кобальта пригодны и некоторые другие методы, в частности процесс Шерритта — Гордона. Успешно проводимые экспериментальные исследования конкреционных образований позволяют считать, что в их составе различные металлы ассоциируют с отдельными минеральными фазами, представленными соединениями железа и марганца. Так, медь и никель находятся в составе марганцевой кристаллической фазы, а кобальт присутствует, замещая основные ионы, в фазе, представленной главным образом соединениями железа. Особые приемы контроля над условиями выщелачивания позволяют производить селективное отделение марганца от железа. Этим способом удается также сравнительно просто и недорого отделить при переработке конкреций основные массы никеля от кобальта (Мего, 1963). Процесс сепарации никеля от кобальта, когда эти элементы совместно находятся в растворе, обычно связан со значительными трудностями и крупными финансовыми затратами. Это объясняется тем, что никель и кобальт, их ионы и соединения характеризуются довольно близкими химическими и физическими свойствами.

При переработке марганцевых конкреций в товарную продукцию при помощи известных и применяемых в настоящее время процессов стоимость получения марганца в форме MnO_2 и металлических кобальта, никеля и меди оценивается в 25 долл. за 1 *т* сырых конкреций (Мего, 1959). Если даже предположить, что общая стоимость этих элементов, получаемых из 1 *т* конкреций, будет колебаться в пределах 40—100 долл., то и тогда подобная сумма не явится слишком большой. Однако все же имеет смысл в целях снижения технологических расходов создать особые процессы переработки, в которые были бы внесены значительные усовершенствования, позволяющие более целесообразно использовать химические и физические особенности конкреций по сравнению с существующими методами.

ГЛАВА 8

НЕКОТОРЫЕ ЭКОНОМИЧЕСКИЕ И ЮРИДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЗРАБОТКИ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ В ОКЕАНЕ[1]

В течение многих лет ряд известных экономистов выражал тревожные опасения по поводу темпов использования минеральных ресурсов. В самом деле, статистические расчеты существующих темпов потребления и остающихся запасов сырья применительно к любому историческому отрезку кажутся на первый взгляд устрашающими. Однако, повторяя подобные статистические выкладки по прошествии определенного периода времени, мы убеждаемся, что, несмотря на неуклонное возрастание темпов мирового потребления минеральных ресурсов на душу населения, запасы еще не выработанных полезных ископаемых либо одновременно также увеличиваются, либо их количество остается на прежнем уровне. Прогнозы экономистов, как правило, подкрепленные обильными статистическими данными, учитывают лишь технологические методы прошлого времени. Таким образом, без учета достижений техники крайне трудно количественно оценить и предсказать, каков будет размер и характер использования мировых минеральных богатств в будущем. Поскольку внедрение новейших технологических приемов в производство происходит несколько неравномерно, становится понятным, почему нельзя экстраполировать на будущее статистические данные, рассчитанные с учетом технологии прошлого.

Существующие уже сегодня методы разведки легко позволяют обнаружить скрытые на глубине залежи полезных ископаемых, а известные технологические приемы дают возможность разрабатывать весьма низкокачественные рудные тела. Однако мы обязаны платить за все эти достижения. Технологические нововведения тем самым оборачиваются дополнительной стоимостью при производстве минеральных продуктов. До тех пор пока в результате исследовательских работ стоимость продукции снижается, исследования окупают себя. Однако может оказаться, что при повышении эффективности производственных операций в конце концов будет достигнута точка, когда полезная отдача уменьшится. В этом случае выделенные на исследовательские работы средства не дадут

[1] Глава просмотрена д-ром географических наук С. В. Михайловым.— *Прим. ред.*

желаемых экономических результатов. Тогда вновь должны будут увеличиться производственные расходы, поскольку поиск и эксплуатация новых залежей полезных ископаемых на суше будут сопряжены с возросшими трудностями.

На земном шаре осталось немного территорий, где ныне можно было бы открыть крупные месторождения минерального сырья. К их числу принадлежат, например, северные области Северной Америки: в этих районах в течение ряда лет ведется разработка промышленно ценных минералов. К сожалению, суровые климатические условия создают бесконечные трудности, связанные как с самой разработкой этих месторождений, так и с проблемой транспорта добытых руд.

Существует еще одна область на земле, которая могла бы служить источником многих промышленно ценных минералов,— это океан. И, хотя океан является одним из важнейших поставщиков соли в течение того долгого периода истории, когда на суше добывают полезные ископаемые, эксплуатация его проводится относительно слабо по сравнению с потенциальными возможностями. Можно предположить, что основные причины такого положения связаны прежде всего с отсутствием информации о том, каковы же в действительности минеральные ресурсы океана, насколько богаты отдельные океанские залежи полезных ископаемых и насколько легко и эффективно удается их разрабатывать. Несмотря на то что проблемы, связанные с освоением минеральных богатств океана, представляются многим устрашающе сложными, тем не менее технологические возможности их преодоления являются на порядок менее трудными, чем, например, выведение человека на околоземную орбиту, а стоимость связанных с ними затрат меньше примерно на три порядка.

В начале 1958 г. по инициативе Института морских ресурсов при Калифорнийском университете были предприняты исследования технических и экономических аспектов добычи и переработки донных морских осадков. Выводы, сделанные на основании этих исследований, показывают, что стоимость получения многих промышленно важных металлов из этого сырья составляет 50—75% от стоимости производства тех же металлов из материковых месторождений. Последующие исследования промышленных концернов подтвердили основные выводы исследований Калифорнийского университета. Их результаты столь обнадеживающи, что дают основания для дополнительного расходования миллионов долларов на конструирование и создание оборудования и методов разработки месторождений на дне океана.

В конце концов международная обстановка и рост населения в мире заставят большинство стран с высокоразвитой промышлен-

ностью приступить к добыче многих видов минерального сырья из моря. В связи с этим автору хотелось бы обратить внимание на весьма важные технические данные и экономические расчеты, которые указывают, что даже при современных затратах и ценах (1964 г.) рентабельно разрабатывать на дне океана такие виды сырья, как фосфаты, никель, медь, кобальт и даже марганец. И автор твердо верит, что в течение жизни следующего поколения из моря будут извлекать не только упомянутые выше металлы, но и молибден, ванадий, свинец, цинк, титан, алюминий, цирконий, а также ряд других металлов.

В океане силы природы в грандиозных масштабах сепарируют и концентрируют элементы, поступающие в морскую воду. Формирующиеся в этих условиях минералы нередко встречаются в виде высоких концентраций на дне моря, в пелагических, то есть удаленных от суши, областях океана, где отлагается сравнительно ничтожное количество кластического материала, обычно разбавляющего химические осадки. На рис. 73 показаны отношения концентраций элементов в пелагических осадках Тихого океана к их концентрациям в изверженных породах суши. Эти отношения объясняют, почему океанские осадки, по всей вероятности, будут использоваться в первую очередь. В пелагических осадках содержатся в среднем десятикратно большие количества промышленно ценных металлов по сравнению с изверженными породами суши. Осадки океанского дна характеризуются с точки зрения их разработки целым рядом положительных особенностей. Как полезные ископаемые, они являются «политически независимыми»: за их добычу не требуется уплата аренды, эти осадки пользуются широким распространением вблизи подавляющего большинства рынков сбыта и они в равной мере доступны для всех государств. Помимо этого, рассматриваемые материалы представляют собой тонкозернистые рыхлые осадки, что позволяет использовать для их разработки автоматические гидравлические системы.

И все-таки, несмотря на все преимущества, имеется немало причин, которые объясняют, почему еще нет особого стремления начинать разработку морских минеральных ресурсов в сравнительно большом масштабе. В настоящее время отмечается хорошо сбалансированная ситуация в отношении обеспечения и потребления большинства видов минерального сырья, которая, по всей вероятности, сохранится еще в течение некоторого времени. Несмотря на то что, судя по прогнозам, запасы многих промышленно важных полезных ископаемых обеспечат наши потребности лишь в течение ближайших 30—40 лет, такая же ситуация была и 30 или 40 лет назад. В тех случаях, когда имеющиеся запасы какого-то полезного ископаемого начинают истощаться, стоимость этого

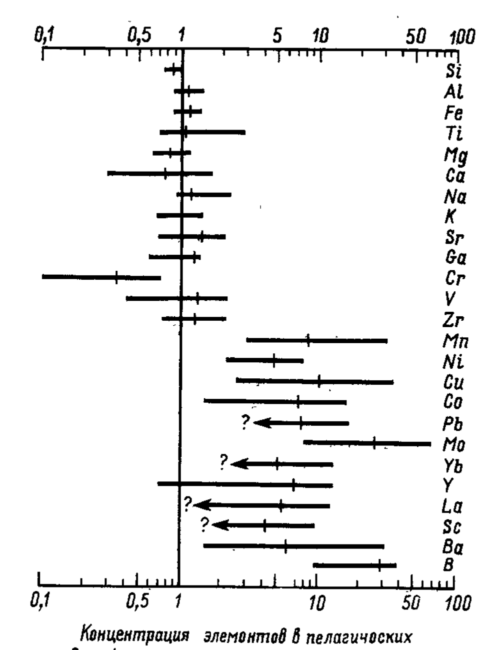


Рис. 73. Отношение средних концентраций элементов в тихоокеанских пелагических осадках к концентрациям тех же элементов в изверженных породах (Goldberg, Arrhenius, 1958).

Амплитуда отношений изображена горизонтальными отрезками, а моды — вертикальными штрихами, секущими эти отрезки.

вида сырья, естественно, увеличивается, что указывает на непрекращающуюся в нем потребность. И тогда инициативные компании либо начинают поиски новых месторождений, либо приращивают запасы старых залежей за счет разведки низкокачественных, забалансовых месторождений, либо усовершенствуют технологию переработки сырья, либо повышают на него цены. Таким образом, эти компании обеспечивают промышленность запасами сырья еще на 20 или 30 лет.

Огромные успехи, достигнутые учеными и инженерами в повышении эффективности использования минеральных запасов суши, не дают нам сколь-либо серьезных оснований считать, что минеральные компоненты моря будут разрабатываться лишь в связи с их отсутствием на материках. И если мы все же приступим к разработке минерального сырья из моря, то только потому, что это будет обусловлено меньшими эксплуатационными расходами

в сравнении со стоимостью добычи аналогичных полезных ископаемых из месторождений на континентах. Вполне естественно, что эксплуатация минеральных богатств океана связана не только с условиями спроса и предложения. Не меньшее значение имеют и такие факторы, как международная политическая обстановка, налоговая ситуация, экономические системы, стремление сберечь участки дикой природы в целях здравоохранения, а также желание сохранить отдельные районы суши как жизненные пространства.

МАРГАНЦЕВЫЕ КОНКРЕЦИИ КАК МИНЕРАЛЬНЫЕ РЕСУРСЫ

Марганцевые конкреции, по-видимому, представляют собой наиболее интересные залежи полезных ископаемых моря. Именно они были оценены автором в первую очередь как потенциальные минеральные ресурсы (Mero, 1952). Поэтому следует взглянуть на марганцевые конкреции морского дна как на руду с точки зрения рентабельности ее разработки и продажи в условиях конкуренции с известными в настоящее время источниками металлов. Не вызывает сомнений рентабельность разработки некоторых залежей марганцевых конкреций даже при современных затратах и ценах. Расчеты и лабораторные эксперименты показывают, что можно без значительных трудностей видоизменить существующее оборудование и технологические процессы, приспособив их для добычи и переработки океанских марганцевых конкреций. Из исследовательских работ, проводившихся в течение последних двух десятилетий, следует, что эти конкреции должны рассматриваться как руды марганца, никеля, кобальта и меди. Кроме того, при переработке этих конкреций можно извлекать в качестве побочных продуктов молибден, свинец, цинк, цирконий, ряд редких металлов, а также железо, алюминий, титан, магний и ванадий.

Если же окажется, что марганцевые конкреции можно экономически рентабельно разрабатывать в качестве руд для извлечения имеющихся в них металлов, то в этом случае особый интерес приобретают данные, помещенные в табл. 43. В таблице приведены статистические расчеты запасов металлов, которые предположительно можно извлечь из конкреций, лежащих на поверхности осадков Тихого океана. Допуская даже, что только 10% этих залежей конкреций окажутся экономически рентабельными для разработки, то и тогда, как видно из таблицы, количества металлов в рассматриваемых залежах будет достаточно для обеспечения потребностей человечества в течение многих тысяч лет. Такой расчет сделан, исходя из предположения, что темпы потребления сохранятся на современном уровне.

Если допустить, что население земного шара в какой-то момент составит 20 млрд. человек, а потребление металлов на душу населения будет происходить теми же темпами, какие существуют ныне в США, то и в этих условиях запасов подавляющего большинства промышленно ценных металлов хватит на тысячелетия. Таким образом, с увеличением объема добычи марганцевых конкреций будет устранена «узость» минерально-сырьевой базы, что явится одной из предпосылок для ликвидации противоречий из-за источников минеральных богатств между государствами. Разумеется, что и такое положение может вызвать обратный эффект. То есть могут возникнуть нелепые распри из-за того, кому владеть участками океанского дна и кому собирать покровительственные пошлины, защищающие заинтересованное лицо от конкуренции со стороны посторонних рудодобывающих компаний.

Чрезвычайно интересный расчет приведен в предпоследней колонке табл. 43. Эти цифры представляют собой частные от деления величины накопления различных элементов в формирующихся в настоящее время марганцевых конкрециях на дне Тихого океана на величину, характеризующую современные темпы потребления этих металлов в США. Нетрудно видеть, что накопление элементов в конкрециях во многих случаях происходит значительно быстрее, чем США в состоянии их потреблять; так, марганец накапливается в 3 раза быстрее, кобальт и магний в 4 раза и так далее. И если начнется разработка конкреций, то промышленность по добыче и переработке минерального сырья окажется в любопытном положении: запасы сырья в залежах будут расти быстрее, чем добыча из них полезных ископаемых.

В связи с широким распространением и доступностью для разработки на суше ряда металлов марганцевых конкреций подсчеты запасов этих металлов, например титана и ванадия, приведенные в табл. 43, очевидно, представляют лишь теоретический интерес. В тех же случаях, когда темпы разработки марганцевых конкреций будут определяться потребностями такого экономически важного металла, как никель, могут возникнуть серьезные проблемы сбыта остальных металлов. Например, при добыче объема конкреций с целью на 100% удовлетворить потребность США в никеле одновременно будут также добываться такие количества металлов, которые соответствуют 300% годового потребления марганца США, 200 — кобальта, 100 — титана, 300 — ванадия, 500% — циркония и т. д. К счастью, состав конкреций океанского дна существенно меняется от одного участка к другому. Поэтому можно, очевидно, выбрать такой район для эксплуатации, где состав конкреций позволит поставлять на рынок требуемый металл с учетом его потребностей, не опасаясь при этом перепроизводства какого-либо другого продукта.

Таблица 43

Запасы металлов в марганцевых конкрециях Тихого океана

Элемент	Общее количество элемента в конкрециях, млрд. *т*	Прогноз запасов элементов в конкрециях при темпах их потребления на 1960 г.[1]), число лет	Прогноз запасов элементов на суше[2]), число лет	Отношение запасов элементов в конкрециях к запасам элементов на суше	Потребление элементов в США в 1960 г., млн. *т/год*	Накопление элементов в конкрециях, млн. *т/год*	Отношение накопления к потреблению в США	Отношение мирового потребления к потреблению в США
Mg	25,0	600 000	—[3])	—	0,04	0,18	4,5	2,5
Al	43,0	20 000	100	200	2,0	0,30	0,15	2,0
Ti	9,9	2 000 000	—	—	0,30	0,069	0,23	4,0
V	0,8	400 000	—	—	0,002	0,0056	2,8	4,0
Mn	358,0	400 000	100	4000	0,8	2,5	3,0	8,0
Fe	207,0	2 000	500[4])	4	100,0	1,4	0,01	2,5
Co	5,2	200 000	40	5000	0,008	0,036	4,5	2,0
Ni	14,7	150 000	100	1500	0,11	0,102	1,0	3,0
Cu	7,9	6 000	40	150	1,2	0,055	0,05	4,0
Zn	0,7	1 000	100	10	0,9	0,0048	0,005	3,5
Ga	0,015	150 000	—	—	0,0001	0,0001	1,0	—
Zr	0,93	100 000	100	1000	0,0013	0,0065	5,0	—
Mo	0,77	30 000	500	60	0,025	0,0054	0,2	2,0
Ag	0,001	100	100	1	0,006	0,00003	0,005	—
Pb	1,3	1 000	40	50	1,0	0,009	0,0009	2,5

1) Подсчитан путем деления общего количества элементов на темпы их потребления в 1960 г.
2) «U.S. Bureau of Mines Staff», 1956.
3) Запасы этих элементов на сегодня столь велики, что при современных темпах потребления их можно считать практически неограниченными.
4) Включая месторождения железа, которые в настоящее время рассматриваются как малорентабельные.

О ПРЕИМУЩЕСТВАХ РАЗРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ В УСЛОВИЯХ ГЛУБОКОГО МОРЯ

Разработка минерального сырья в океане характеризуется рядом преимуществ, которых лишены традиционные методы добычи полезных ископаемых на суше. Для разработки минерального сырья в условиях океана отпадает необходимость в проведении больших и трудоемких вскрышных работ, в применении взрывчатых веществ, в использовании дорогостоящего бурения для отбора образцов и проб руды. До начала разработки производится разведка всей залежи при помощи подводных фотокамер, причем каждый участок залежи может быть охарактеризован пробами руды весом до 1 *т*. При этом не требуется пробивать штреки или проходить шахтные стволы, а городские поселения не мешают строительству шахтных сооружений.

Поскольку методы разработки минерального сырья в океане полностью основываются на новых принципах добычи, они могут быть с самого начала автоматизированы, иными словами, конструирование нового оборудования не будет ограничено рамками традиций. Два крайне важных момента прежде всего предусмотрят новые конструкции — легкая транспортабельность оборудования и его универсальность в отношении добычи конкреций различного типа в зависимости от рыночного спроса. Перевозка добытого минерального сырья может осуществляться до большинства рынков мира при помощи обычных морских транспортных средств. Интересно отметить, что 75% (а в отдельных случаях и больше) добытого и отгруженного материала представляет собой товарный продукт, тогда как в настоящее время доля товарного продукта для медных и никелевых руд составляет лишь менее 2%. Качество и физические характеристики океанских залежей отличаются в высшей степени постоянством на громадных площадях. Неабразивный характер конкреций и их низкая плотность позволяют применять гидравлические системы для транспортировки конкреций как в процессе их добычи, так и при их переработке.

Неограниченное количество минерального сырья на дне моря, несомненно, приведет к упрочению базисных цен и устойчивому снабжению промышленности конкрециями, содержащими промышленно ценные металлы, в частности медь и кобальт. Однако самое важное преимущество этого вида сырья состоит в том, что конкреции океанского дна должны стать значительно более дешевым источником получения марганца, никеля, кобальта, меди и, возможно, других металлов по сравнению с рудами, добываемыми в настоящее время на суше.

Морские рудодобывающие компании должны, по всей вероятности, в той или иной степени столкнуться с политико-правовыми затруднениями, по крайней мере в начальные периоды эксплуатации.

ЮРИДИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ В ОКЕАНЕ

Морские пляжевые залежи, несомненно, являются территорией, на которую распространяются законы владеющего ею государства. Это признано современным международным морским правом, и, казалось, по этому вопросу не должно возникать никаких противоречий. Не должно быть противоречий и тогда, когда вопрос касается продолжения границы между прибрежными государствами в сторону открытого моря. В действительности же эти противоречия между отдельными государствами наблюдаются, особенно в районах, богатых пляжевыми залежами и нефтяными месторождениями. В целях предупреждения конфликтов предложено немало различных способов определения положения разграничительных линий. Так, согласно одному из них, такая пограничная линия является продолжением в море территориальной границы суши; согласно другому — пограничной линией в море служит перпендикуляр, восстановленный из точки пересечения сухопутной границы государств к линии побережья. Если до открытия промышленно ценного месторождения положение пограничной линии не было зафиксировано, то в этом случае можно ожидать возникновения конфликта между некоторыми государствами, имеющими смежные границы, за право владения районом данного месторождения. Так, крупная правовая борьба развернулась при проведении государственных границ в Северном море, богатом подводными перспективными нефте- и газоносными месторождениями. Кроме того, известно, что некоторые затопленные пляжи продолжаются от побережий на много миль в море. Примером таких затопленных пляжевых залежей могут служить скрытые под водами океана береговые осадки западного побережья Африки, в которых заключены залежи промышленно ценных минералов. При таком положении дел, помимо проблемы пограничного раздела, немаловажную проблему представляет собой также решение задачи, насколько далеко в море распространяется власть государства по отношению к залегающим на дне моря залежам полезных ископаемых.

В тех случаях, когда залежи полезных ископаемых располагаются в пределах 3-мильной полосы [1], следует обратиться за разъяснениями к основному тексту существующего закона, касающегося прибрежных вод. Он существует в ряде государств либо как статья конституции, либо в виде национальной традиции; он сформулирован главным образом в целях регулирования перевозок или рыболовства в прибрежных водах. В общем случае юрисдикция государства, имеющего выход к побережью моря, распространяется на прибрежную полосу воды шириной 3 мили и касается преимущественно вопросов судоходства. Поскольку задачей судоходства являются законные коммерческие перевозки, то движение судов в пределах 3-мильной полосы не должно вызывать ни у кого ни малейших волнений. Иная ситуация возникает при выходе за пределы 3-мильной зоны.

[1] По данным секретариата Женевской конференции по морскому праву 1958 г., из 48 государств, опубликовавших закон о ширине территориальных вод, 19 государств определили ширину своих территориальных вод в 3 морские мили, 26 государств — от 4 до 12 морских миль и 3 государства — свыше 12 морских миль. В СССР ширина территориальных вод составляет 12 морских миль.— *Прим. ред.*

С некоторых пор права рыболовства порождают непрекращающиеся споры. Так, несколько лет тому назад происходили серьезные дебаты относительно прав рыболовства вблизи 3-мильной полосы между Исландией и Великобританией, Францией и Бразилией, между Соединенными Штатами Америки и Эквадором. Значение и ценность отлова рыбы в открытом море становятся все более очевидными для развивающихся стран, которые в прошлом не могли использовать эти природные ресурсы. И так как никаких соглашений между государствами относительно внешней формальной границы ранее не существовало, то некоторые нации расширили свои границы по крайней мере на 200 морских миль в сторону открытого моря. Эквадор, например, не раз задерживал и подвергал штрафу моряков иностранных судов, занимавшихся рыболовством в пределах указанных границ.

Несколько по-иному решалась проблема правового положения подводных залежей минерального сырья, располагающихся за пределами 3-мильной зоны. Так, согласно прокламации президента США, изданной в сентябре 1945 г., все естественные богатства недр и морского дна на континентальном шельфе, прилегающем к берегам Соединенных Штатов, объявлялись принадлежащими США. При этом, однако, декларировалось, что США не распространяют свою власть над водами за пределами 3-мильной околобереговой полосы [1].

И хотя вплоть до настоящего времени на международной арене еще не возникало споров между США и другими государствами относительно морских залежей полезных ископаемых, между феде-

[1] Женевская конвенция 1958 г. признает право за прибрежными государствами на разработку полезных ископаемых в пределах всего прилегающего континентального шельфа.— *Прим. ред.*

ральным правительством США и некоторыми американскими штатами уже имели место крупные разногласия по поводу того, кому принадлежат прибрежные перспективные на нефть участки моря. Бурение нефти из морских месторождений Калифорнии ведется уже начиная с 1900 г. Однако общее количество нефти, добытой за период 1900—1940 гг., оказалось слишком незначительным, чтобы из-за него стоило вести сражения. Но после 1940 г. и особенно после конца второй мировой войны широкая разведка на нефть обнаружила близ берегов США большие запасы морской нефти. Когда же стали очевидны потенциальные размеры доходов, которые предполагалось получить в результате разбуривания особенно продуктивных нефтеносных территорий, с вычетом арендной платы, налогов и т. п., то вновь оживились правовые дебаты между федеральным правительством и различными штатами.

Калифорния оказалась первым штатом, получившим немалую прибыль от эксплуатации морских нефтяных месторождений, поэтому против нее первой и было возбуждено судебное преследование. В июне 1947 г. Верховный суд США вынес по этому вопросу следующее решение: поскольку защита и контроль над 3-мильной полосой прибрежных вод были и есть функцией национальной верховной власти, постольку эта полоса, а также все заключенные в ее недрах естественные ресурсы находятся под исключительной юрисдикцией и господством федерального правительства.

Однако и после опубликования постановления суда по делу штата Калифорния, штат Луизиана продолжал тем не менее выдавать лицензии на аренду своих морских участков. К концу 1948 г. власти Луизианы сдали в аренду более 2 млн. акров дна Мексиканского залива, часть из которых находилась за пределами 3-мильной полосы. В то же время штат Луизиана заявил о распространении его юрисдикции на территорию морского дна, находящуюся в 27 милях от линии берега. В конце 1948 г. федеральное правительство возбудило дело против штата Луизиана. В принятом в июне 1950 г. решении Верховного суда США, в частности, дополнительно указывалось, что, «поскольку, как это было уже решено в деле относительно штата Калифорния, 3-мильная полоса входит в состав территории нации, а не является частью отдельных штатов, это положение служит основанием, чтобы равным образом рассматривать и океан за пределами этой границы». В тот же месяц аналогичное решение было вынесено для штата Техас (Thomasson, 1958).

Подобные акты Верховного суда означали на практике прекращение всех подготовительных работ для добычи газа и нефти в пределах континентального шельфа, за исключением тех скважин, где велась уже добыча. Однако для нефтедобывающих ком-

паний правовой статус этих областей все еще оставался дискуссионным. В связи с этим конгресс США издал «Постановление о землях, находящихся под водой» (Submerged Lands Act), которое разъясняло статус о залежах полезных ископаемых на морских территориях и одновременно разрешало нефтяным компаниям производить работы на основании ранее полученных арендных договоров (Public Law 31, 83rd Congress, 1st Session, 67, Statute 29). Согласно постановлению, участки континентального шельфа, находящиеся под водой, подлежали юрисдикции прибрежных штатов, а право владения всеми минеральными богатствами ограничивалось пределами «территориального моря» [1], то есть 3-мильной полосой.

После вступления в силу данного постановления конгресс распространил юрисдикцию федерального правительства на пространства континентального шельфа вне территориальных вод, издав «Постановление о территориях внешней части континентального шельфа» («Outer Continental Shelf Lands Act», Public Law 212, 83rd Congress, 1st Session, 67, Statute 462). Этот акт декларировал право собственности Соединенных Штатов на территорию морского дна континентального шельфа, находящегося за пределами 3-мильной границы. Данное постановление является, кроме того, основой для выдачи лицензий на поиски и разработку минерального сырья в наружных частях континентального шельфа, а также для наблюдения и регулирования работ, проводимых согласно этим лицензиям.

Оба правительственных постановления помогли во многом разрешить споры, касавшиеся юрисдикции США на территорию континентального шельфа, прилегающего к берегам Соединенных Штатов, и на залежи полезных ископаемых недр и морского дна континентального шельфа. Постановления послужили правовым фундаментом, опираясь на который частные промышленные компании могли получать лицензии на право аренды, разведки и разработки полезных ископаемых на этой территории. Конечно, в результате принятия этих постановлений под юрисдикцией Соединенных Штатов Америки оказывались и разработки минерального сырья из участков открытого моря, значительно перешагнувшие границы, которые существовали прежде, либо которые были признаны каким-либо другим государством. Подобные действия привели к тому, что в отдельных участках восточного побережья

[1] В советской литературе по морскому праву для выражения этого понятия употребляется название «территориальные воды», которое более точно отражает правовое положение этих морских пространств, находящихся под суверенитетом прибрежного государства. Поскольку оба эти понятия тождественны, правомерно употребление того и другого термина.— *Прим. ред.*

США континентальный шельф простирается по крайней мере на 250 миль в сторону моря.

Если какое-либо государство последует прецеденту США, а мы можем ожидать, что такие (если не бóльшие) территориальные претензии еще будут выдвинуты, то области побережий и континентальных шельфов получат правовой статут отдельных государств. Разумеется, что к этим государствам относятся лишь те, которые имеют выход к морю. Что касается непосредственно самой морской воды как источника минеральных компонентов, то ее количества настолько грандиозны, что правовой режим ее использования никого не беспокоит. В любом случае воду для промышленной переработки всегда можно получить из территориальных участков моря.

Закон о залежах минерального сырья глубоких морей

Так называемый «Закон моря» представляет собой ряд совершенно особых законов, касающихся залежей минерального сырья глубоких морей. И хотя залежи минерального сырья, находящиеся в таких морях, например марганцевые конкреции, являются грандиозными и широкоразвитыми образованиями, они тем не менее значительно различаются от одного участка к другому как по составу, так и с точки зрения экономической целесообразности их разработки. Поэтому вполне уместно существование «Закона моря» и создание особого, наделенного силой и полномочиями органа, регулирующего эксплуатацию морских месторождений минерального сырья.

Технический прогресс и успехи науки внесли в «Закон моря» некоторые дополнения. Так, особым законом государствам предоставлялось право на прокладку морских кабелей в открытых водах, а несколько позднее — трубопроводов по дну моря. Полеты над морем в свое время также стали связывать с определенным правовым режимом воздушной навигации. Ныне известно четыре категории свободы, которые защищает «Закон моря»: 1) свобода судоходства, 2) свобода рыболовства, 3) свобода прокладывать подводные кабели и трубопроводы, 4) свобода летать над открытым морем. Под «открытым морем» подразумевается часть океана, не входящая ни в территориальные воды, ни во внутренние воды какого-либо государства. Уже с XVI в. между государствами существует соглашение о том, что между береговой линией и областью открытого моря располагается узкая полоса моря, в которой все нации имеют определенные права в отношении судоходства. В то же время на этот морской пояс распространяется суверенитет прибрежного государства, а воды и все естественные богатства

этого пространства являются его исключительной собственностью. Такая полоса акватории называется территориальным морем. Однако между государствами никогда не было единого мнения относительно того, какова должна быть ширина территориального моря. С начала XIX в. до 1945 г. ширина полосы территориального моря составляла де-факто 3 морские мили. Подобное определение ширины территориальных вод основывалось главным образом на том факте, что державы, осуществлявшие примерно 90% мировых морских торговых перевозок, обладали примерно такой же долей мировой военно-морской огневой мощи, что и позволяло им продиктовать другим свое мнение о лимите ширины этих вод.

Успехи в развитии технологии, позволившие компаниям проводить бурение на нефть в области континентального шельфа с особых, не связанных с грунтом платформ, оказались первым серьезным фактором, поколебавшим эту доктрину. Ко времени широкого проведения такого бурения ни федеральное правительство США, ни отдельные штаты не имели правовой основы для того, чтобы претендовать на эти морские нефтяные месторождения, как на свою собственность. Очевидно, наиболее обоснованная и самая старая концепция политики США в отношении этих морских участков была провозглашена Томасом Джефферсоном, занимавшим в то время пост государственного секретаря. Он заявил, что ширина территориального моря составляет 3 морские мили, а все, что находится за этой границей, не принадлежит никому или, если угодно, принадлежит всем.

Пытаясь предупредить возможные противоречия между государствами, которые, как видно на примере конфликта между федеральным правительством США и отдельными штатами, не всегда можно легко уладить, Государственный департамент США опросил важнейшие морские державы. Цель опроса состояла в выяснении — согласны ли эти державы на изменение обычного международного права с целью предоставления прибрежному государству исключительного права на эксплуатацию природных богатств континентального шельфа, примыкающего к побережью этой страны. Естественно, что государства выразили свое согласие. В соответствии с этим в сентябре 1945 г. президент Трумэн заявил о собственности государства на минеральные ресурсы, находящиеся в недрах и на поверхности области, понимаемой как континентальный шельф. Понятно, что подобное право собственности может принадлежать лишь нации, владеющей соответствующим участком морского побережья, смежной частью которого является область континентального шельфа. Эти новые правовые принципы не вызвали серьезной полемики в мире, и Соединенные Штаты, таким образом, взяли на себя инициативу по проведению работы в Организации Объ-

единенных Наций, следствием которой было принятие Генеральной Ассамблеей этих новых принципов как основы международного закона.

Однако лица, занимающиеся рыболовством, усмотрели в этом законе некоторое нарушение, как они считали, свободы рыболовного промысла. Их протесты привлекли внимание к закону и ряда других групп, которые видели в расширении границ территориального моря ущемление своих прав.

Весной 1958 г. в Женеве встретились представители 88 государств, для того чтобы сформулировать и привести в систему законы моря. Весьма примечательно, что работа по кодификации была успешно завершена, и в 1958 г. Конференция по морскому праву приняла четыре документа: 1) Конвенцию о территориальном море и прилежащей зоне; 2) Конвенцию об открытом море; 3) Конвенцию о рыболовстве и охране живых ресурсов открытого моря и 4) Конвенцию о континентальном шельфе.

В первой конвенции дается всестороннее определение территориального моря, за исключением его ширины, и перечисления тех норм, которыми государства будут сами руководствоваться в управлении этими районами. Вторая конвенция сформулировала определение понятия «открытое море». В конвенции указывалось, что «открытое море открыто для всех наций», особо излагались вышеупомянутые четыре категории свободы открытого моря, а также перечислялись правила, которыми обязаны руководствоваться все государства в своих действиях в открытом море. И первая, и вторая конвенции не затронули вопросов, касающихся морского дна. Исключение составляло лишь уточнение прав и обязанностей государств в отношении линий трубопроводов и подводных кабелей, проложенных на поверхности или на некоторой глубине морского дна.

Третья конвенция отличается от остальных тем, что в ней формулируется новый закон, а не просто кодифицируются существующие неписаные законы. В статье 1 конвенции предусматривается право участия каждого государства в рыболовстве в открытом море с учетом: а) его договорных обязательств, б) интересов и прав прибрежных государств, как это предусмотрено в настоящей конвенции, и в) постановлений относительно охраны живых ресурсов открытого моря. Статья 1 обязывает также все государства, каждое по отношению к своим гражданам, принимать меры, какие окажутся необходимыми для охраны живых ресурсов открытого моря. Статья 2 конвенции разъясняет, что под словами «охрана живых ресурсов» понимается совокупность мер, направленных на обеспечение возможного оптимума устойчивой добычи из этих ресурсов. Это делается для достижения максимума снабжения человека

в первую очередь продуктами питания, а также другими морскими ресурсами. Не вызывает сомнений, что подобное решение в высшей степени преисполнено здравого смысла. В нескольких следующих статьях конвенции перечисляются те средства, при помощи которых прибрежные государства или любое другое государство, ведущее рыболовный промысел в открытом море, будут осуществлять контроль за охраной живых ресурсов открытого моря. В остальных статьях излагаются основные конструктивные черты законодательства, для чего устанавливается определенная процедура. Споры, возникающие между государствами в случаях, предусмотренных какой-либо из статей конвенции, передаются на разрешение специальной комиссии, если заинтересованные стороны не согласятся искать решения другими способами мирного урегулирования в соответствии с Уставом ООН. Комиссия изучает предмет спора и выносит свое решение на основе фактов и в соответствии с критериями, лежащими в основе данной конвенции. Решения специальной комиссии являются обязательными для соответствующих государств.

Четвертая конвенция касается правовых аспектов проблемы континентального шельфа. Согласно статье 2 конвенции, прибрежные государства осуществляют суверенные права над континентальным шельфом в целях: 1) поисково-разведочных работ и 2) разработки его естественных ресурсов. Но, имея эти права, прибрежное государство не должно чинить неоправданных препятствий в осуществлении прав других стран на покрывающие воды этих районов, и прежде всего прав, касающихся судоходства. Прибрежное государство не может также препятствовать прокладке либо поддержанию в исправности подводных кабелей или трубопроводов на континентальном шельфе. Это же относится к работам по охране живых ресурсов моря, фундаментальным океанографическим и иным научным исследованиям, результаты которых будут открыто опубликованы различными странами. Прибрежное государство имеет право возводить на континентальном шельфе установки, необходимые для разведочных или эксплуатационных работ, а также зоны безопасности вокруг этих сооружений. Однако ни сами установки, ни зоны безопасности не должны находиться в местах, где они могут служить помехой международному судоходству.

Основной недостаток настоящей конвенции заключен в приводимом в ней определении континентального шельфа. Как правило, многие исследователи рассматривают континентальный шельф как геоморфологическую структуру подводного рельефа и как объект, определение которого входит в компетенцию морских геологов. Однако на деле оказалось, что собравшиеся на Женевской конференции делегаты имели по крайней мере три различных

взгляда на термин «континентальный шельф». Причем континентальный шельф в каждом из трех определений существенно отличался от другого как по своей геологической структуре, так и по местоположению внешней границы. Однако в природе существует один, природный, континентальный шельф как объективная реальность, и эта реальность четко отражена в формулировках, даваемых морскими геологами. К сожалению, континентальный шельф в таком понимании не представлял всепоглощающего интереса для большинства делегатов. Существовал другой — юридический континентальный шельф, удаленность которого от берегов определялась правительственными прокламациями. Примеры такого рода шельфов известны близ побережий Чили, Эквадора и Перу. К побережью этих стран примыкает весьма узкая полоса шельфов. И чтобы не оказаться без ничего, в то время как колоссальными сырьевыми ресурсами морского дна воспользуются другие страны, эти государства провозгласили, что распространяют свой суверенитет на море, прилегающее к берегам национальной территории в пределах примерно 200 морских миль, а также на соответствующую область дна с заключенными в нем и над ним естественными богатствами. Причем правительства Чили, Эквадора и Перу предположительно оставляли на будущее точное установление внешнего края континентального шельфа, при условии, разумеется, если в этом появится необходимость. Это были важные законы, изданные верховной властью государств, и, с одной стороны, от них нельзя с достоинством отказаться, вернувшись к исходному положению дел, с другой — их нельзя отменить посредством силы международных постановлений.

Так обстоит вопрос с политическим континентальным шельфом. На Женевской конференции ООН по морскому праву в 1958 г. большинство делегатов подало свой голос в пользу следующей формулировки, определяющей границы континентального шельфа: «Термин «континентальный шельф» употребляется применительно а) к поверхности и недрам морского дна подводных районов, примыкающих к берегу, но находящихся вне зоны территориального моря до глубины 200 *м* или за этим пределом, до такого места, где глубина покрывающих вод позволяет разработку естественных богатств этих районов; б) к поверхности и недрам подобных подводных районов, примыкающих к берегам островов» [1]. Смысл

[1] По мнению делегации СССР на Женевской конференции по морскому праву, принятая ею окончательная редакция определения континентального шельфа вполне оправдана. Принятие критерия технических возможностей одновременно с критерием глубины даст возможность решить всю проблему континентального шельфа удовлетворительным образом и надолго.— *Прим. ред.*

этих слов настолько ясен, что не вызывает даже незначительных разногласий. Однако интерес представляют те конкретные ситуации, по отношению к которым следует применять эти слова. Например, в тех случаях, когда фосфоритовые конкреции встречаются на шельфах, либо на континентальных склонах, где глубина моря превышает 10 000 футов и при этом возможна их разработка, суверенные права прибрежного государства автоматически распространяются и на эти глубины. Так, США особым решением сдали в аренду компании «Колльер кэрбон энд кэмикл» около банки Фортимайл. Эта площадь находится примерно в 40 милях 30 000 акров строго на запад от Сан-Диего и отделяется от Калифорнийского побережья впадиной, глубина которой превышает 1000 фатомов.

Кроме того, допускается также, что прибрежное государство может расширять в своей интерпретации протяженность континентального шельфа за пределы его нижней морфологической границы, через континентальный склон и далее в область глубокого океанского дна, до некоторой точки, где эксплуатация залежей минерального сырья окажется технически осуществимой. В приведенном несколькими строками выше тексте статьи 1 конвенции не указана конкретно такая протяженность континентального шельфа. Однако сохранение в ней критерия технических возможностей по разработке подводных месторождений не оставляет места для маневрирования относительно этого вопроса. Другое дело, когда какое-либо прибрежное государство находит невыгодным для себя в данный момент вести эксплуатацию минеральных богатств дна океана на глубинах, превышающих 200 *м*, а ограничивается лишь подготовительными мерами по их освоению. Конвенция о континентальном шельфе предусматривает тот механизм, при помощи которого соответствующий орган сможет осуществлять контроль над залежами минерального сырья, выдавать на них арендные разрешения и противодействовать незаконному вмешательству в проведение поисково-разведочных работ или добычу морских осадков. По всей вероятности, крупные рудодобывающие компании положительно оценят подобный контроль над залежами, так как эти меры будут направлены на защиту капитала, вложенного в поиски минерального сырья. При этом также важно отметить обязательность уплаты этими компаниями определенного взноса за право ведения разработок. Краеугольным камнем правовых вопросов современной горнодобывающей промышленности является положение, гласящее, что любая компания либо частное лицо может получить исключительное право контроля над месторождением определенного полезного ископаемого с целью разработки его так, как это будет найдено целесообразным. Однако подобный контроль над залежами минерального сырья, находящимися в пела-

гических областях океанского дна, вовсе не является основным неудобством в деле начала разработки этих залежей и дальнейшей их промышленной эксплуатации. Главный недостаток нетрудно обнаружить при изучении статьи 1 конвенции: он состоит в необходимости платить некоторым странам за те привилегии, которые они предоставят рудодобывающим компаниям при разработке месторождений, а также за то время, которое будет потеряно при этом на канцелярскую волокиту. К этим отрицательным сторонам прибавляется еще одно — шумиха вокруг права ведения добычи в океане либо протест против необходимости платы другим странам за разрешение эксплуатации минеральных богатств в открытом море со стороны тех государств, которые лишены шельфа, либо близ берегов которых нет промышленно ценных месторождений, либо, как в случае с Китаем, от открытого океана их отгораживают другие государства. Подобные притязания могут привести лишь к бесконечным дискуссиям, которые будут происходить в каком-либо из прелестнейших уголков земного шара, например в Швейцарии, где встретятся политиканы и дипломаты с целью обсудить эти проблемы.

Таким образом, большим, весьма положительным шагом вперед в деле освоения минеральных богатств океана является принятие конвенции, устанавливающей контроль над областью открытого моря, начиная с основания континентального склона. В связи с тем, что для разработки глубоководных морских осадков необходимы крупные капиталовложения, этим, очевидно, будут заниматься компании, глубоко понимающие правовые и политические стороны этих вопросов. Следовательно, имеются все основания считать, что они смогут сами разрешить все возникшие между ними недоразумения. В тех случаях, когда стороны не в состоянии прийти к обоюдному решению в споре, созывается, как это рекомендует Конвенция о рыболовстве и охране живых ресурсов открытого моря, комиссия, которая, расследовав тщательно все факты, относящиеся к конфликту, выносит соответствующее постановление. Эта же конвенция, в частности, кодифицирует также и некоторые другие законы, которые представляют немаловажное значение для всех, кто заинтересован в разработке минеральных богатств океана.

И хотя Конвенция о свободе рыболовного промысла не имеет прямого отношения к правовым проблемам разработки минерального сырья океана, ее косвенная связь со всеми этими вопросами очевидна, поскольку между рыболовством в районах открытого моря и разработкой полезных ископаемых имеется много общего.

В обоих случаях процессы добычи связаны с крупными капиталовложениями в добывающие машины, устройства, которые

являются подвижными, а с точки зрения морского закона могут рассматриваться как торговые суда. Однако существует и глубокое различие между процессом лова рыбы и операциями по добыче минерального сырья, которое заключается в характере объекта промысла. Рыболовецкое судно ведет добычу подвижных, быстро перемещающихся объектов, тогда как рудодобывающий корабль участвует в разработке объектов, образовавшихся и остающихся на одном месте. Но даже и в этом аспекте имеются общие черты. Так, для рыб характерна тенденция скапливаться в некоторых участках океана — над поднятиями рельефа, в областях восходящих течений либо в участках, где отмечается перемешивание различных течений, и в других весьма определенных местах. Но пока рыба не выловлена, она является всеобщей собственностью, и лишь после того, как она оказалась в сетях либо в трюме сейнера, улов становится частной собственностью. Подобную аналогию уместно провести и в отношении тех, кто занят разработкой минерального сырья. Но при добыче полезных ископаемых имеется ряд отличительных особенностей. Они сводятся прежде всего к тому, что права, выданные на разработку минерального сырья, ограничиваются определенным участком. Лица, ведущие разработку, вкладывают капитал не только в добывающую систему, но и непосредственно в само месторождение. Рыбаки всегда остаются своего рода охотниками. Они расходуют крайне мало денег на организацию поисков скоплений рыбы, и к тому же вот уже в течение многих сотен лет рыбакам всего мира хорошо известны районы, где улов гарантирован для каждого. Да и вообще рыба слишком подвижна, и пути ее перемещения настолько порой неопределенны, что рыбаку следовало бы изучить образ жизни и поведение рыб, не пренебрегая при этом оценкой ее продуктивного потенциала и созданием новых методов лова. Однако рыбаки ловят рыбу лишь в том случае, когда они ее находят. И если одним рыбакам не удалось поднять полные сети, то другие могут оказаться более удачливыми. Совершенно иначе обстоит дело с донными осадками моря. Их состав заметно варьирует от места к месту, и это обстоятельство влияет на их относительную ценность. Экономика разработки залежей марганцевых конкреций, к примеру, определяется приблизительно 15 факторами или характеристиками, которые, естественно, меняются в океане от одного участка к другому. Детальное изучение этих факторов имеет чрезвычайно большое значение как с экономической точки зрения, так и в целях сохранения этих залежей. Кроме того, знание характеристик позволит максимально эффективно использовать эксплуатационные системы, применяемые для разработки подводных месторождений. Поэтому началу работ в океане должны предшествовать поисковая разведка нескольких

залежей, тщательное исследование тех из них, которые кажутся наиболее перспективными и рентабельными, и, наконец, создание проекта системы разработки конкреции. Таким образом, ясно, что прежде чем приступить к строительству самой рудодобывающей системы, требуется сделать значительные капиталовложения непосредственно в само месторождение. При этом следует помнить, что пройдет немало времени между периодом первых поисковых работ и разработкой залежей. В результате было бы крайне желательно, если бы лицам, занятым добычей минеральных богатств океана, закон гарантировал исключительные права на разработку месторождения, на разведку которого ими были в свое время затрачены значительные денежные средства. В настоящее время такого закона еще не существует. Однако вполне возможно, что и необходимости в таком законе не будет, по крайней мере еще некоторое время после первых этапов разработки океанских донных осадков, поскольку лишь очень немногие государства располагают техническими средствами для добычи марганцевых конкреций [1] либо имеют в своем распоряжении промышленные комплексы, способные освоить любые количества извлеченных и переработанных марганцевых конкреций. В силу этих обстоятельств возможность возникновения каких-либо разногласий или конфликтов существенно сокращается.

И хотя владение правом разработки конкреций на участке, где компания проводила разведку, представляет ей большие выгоды, едва ли может быть какая-либо юридическая основа в признании за данной компанией права собственности на участок с правом продажи расположенного в его пределах месторождения. В самом деле, известно, что конкреции были открыты учеными почти 100 лет назад, и с этого времени проводилось интенсивное их изучение многими исследователями и инженерами. Опубликовано большое число работ, в которых описываются залежи конкреций. Сейчас уже совершенно твердо установлено, что подобные залежи покрывают огромные площади океанского дна. Так, в частности, залежи марганцевых конкреций занимают многие тысячи миль поверхности дна океана. Трудно ожидать, чтобы рудодобывающие компании получили бы привилегии от какой-либо страны, и, напротив, столь же маловероятно, чтобы какая-либо страна или орган обязали бы рудодобывающие компании выплачивать им арендную плату за разработку или налог за ведение добычи в океанских залежах минерального сырья. Совершенно ясно, что Объединенные Нации

[1] Конгресс США утвердил ассигнования на постройку 4 специальных кораблей для добычи железо-марганцевых конкреций с морского дна. Постройка кораблей начата, и в ближайшем будущем они будут введены в эксплуатацию.— *Прим. ред.*

также не располагают такими полномочиями. Поэтому в настоящее время конкреции либо другие осадки дна океана можно рассматривать как собственность того, кто первый причислил их к своим владениям [1].

Чем ближе к берегу располагаются залежи промышленно ценных осадков, тем более благоприятными становятся условия их эксплуатации с технической и экономической точек зрения. С другой стороны, проводимая слишком близко к берегу разработка вызовет немало возражений со стороны прибрежного государства, которое будет сравнивать рудодобывающую компанию с разбойничьей шайкой, грабящей национальные богатства. Такие действия являются обычно эвфемизмом, используемым для прикрытия требований уплаты налогов в тех случаях, когда законность требований их уплаты сомнительна. В этих условиях перед лицами, занимающимися добычей минерального сырья, появляется по крайней мере три альтернативы: 1) перебазироваться на другое место, 2) оплатить покровительственную пошлину или 3) обратиться к верховным представителям своего государства с просьбой защитить от вмешательства со стороны иностранного государства в делах по добыче минерального сырья в открытом море. Основанием для оказания такой защиты является требование проявить уважение как к флагу суверенной державы [2], так и к правам, записанным в Конвенции об открытом море.

[1] Эти и последующие высказывания автора отражают политику США на Мировом океане. См. по этому вопросу статью: С. Михайлов, Экспансия США на Мировом океане, «Мировая экономика и международные отношения», 1967, № 12. С точки зрения современных положений международного морского права приоритет в открытии и разработке полезных ископаемых в открытых районах Мирового океана не дает основания для закрепления их за государством-первооткрывателем.— *Прим. ред.*

[2] Обращает на себя внимание то, что при рассмотрении проблем, не имеющих еще международного правового основания, автор всюду выступает заранее односторонне, субъективно защищая интересы монополий.— *Прим. ред.*

ПРИЛОЖЕНИЕ I

СПИСОК НАЗВАНИЙ СТАНЦИЙ, ГДЕ ПРОИЗВОДИЛСЯ ОТБОР ОБРАЗЦОВ

A.[1]	«Атлантис» (Atlantis)
Alb.[1]	«Альбатрос» (Albatross)
Acap.[1]	«Акапулко» (Acapulco)
Blake T	«Черный Трал» (Blake Trawl)
BM	Британский музей, номер образца
Cap.[1]	«Каприкорн» (Capricorn)
Car.[1]	«Карнеги» (Carnegie)
Chal.[1]	«Челленджер», рейсы 1873—1876 гг. (Challenger)
Chub.[1]	«Чубаско» (Chubasco)
Cusp [1]	«Касп» (Cusp)
DH	Станции драгирования
DWBD [1]	Драгирование во время рейса «Бэйрд» (Baird), экспедиция «Даунвинд»
DWBG [1]	Отбор образцов при помощи гравитационной трубки во время рейса «Бэйрд», экспедиция «Даунвинд»
DWHD [1]	Драгирование во время рейса «Хорайзн» (Horizon), экспедиция «Даунвинд»
DWHG [1]	Отбор образцов при помощи гравитационной трубки во время рейса «Хорайзн» (Horizon), экспедиция «Даунвинд»
DWP [1]	Фотографические станции экспедиции «Даунвинд»
Expl.[1]	«Эксплорер» (Explorer)
Fan Bd [1]	Отбор образцов при помощи лопастного драгового пробоотборного устройства во время рейса «Бэйрд»
Japan	Станции близ берегов Японии
JEDS [1]	Служба по изучению глубокого моря Восточной Японии
JYN [1]	«Джэпанион» (Japanyon)
MP [1]	«Мид Пасифик» (Mid Pacific)
Msn [1]	«Монсун» (Monsoon)
Muir Smt	Станция над вершиной подводной горы Мюир
Naga [1]	«Нага» (Naga)
NH [1]	«Норт Холидей» (North Holiday)
PAS	Изучение пелагической площади
S Clem SV	Подводная долина Сан-Клементе
SOB [1]	«Сузерн Бордерленд» (Southern Borderland)
SW [1]	Шведские исследования глубокого моря
Tet.[1]	«Тетис» (Tethys)

Theta [1]	«Тета» (Theta)
Trans.[1]	«Трансфер» (Transfer)
UNK	Неизвестный рейс
UPWD [1]	Экспедиция «Апвинд» (Upwind)
US Navy	Станции драгирования ВМФ США
V.[1]	«Вема» (Vema), экспедиционное судно Ламонтской геологической обсерватории
Вит.[1]	«Витязь»
VS [1]	«Вермиллион Си» (Vermillion Sea)
WHOI	Экспедиции Вудсхольского океанографического института в Вудс-Холе
Wi g.[1]	«Вигвам» (Wigwam).

ПРИЛОЖЕНИЕ II

ТАБЛИЦА ПЕРЕВОДА

Меры	Переводной коэффициент	Меры
дюймы	2,5400	*см*
см	0,3937	дюймы
футы	0,3048	*м*
м	3,281	футы
мили (статутные)	1,609	*км*
км	0,6214	мили (статутные)
фатомы	6,0	футы
футы	0,167	фатомы
фатомы	1,8288	*м*
м	0,547	фатомы
галлоны	3,785	*л*
л	0,2642	галлоны
г	$2,205\cdot10^{-3}$	фунты
фунты	453,59	*г*
кв. мили	2,590	$км^2$
$км^2$	0,3861	кв.мили
$г/см^2$	2,0481	фунт/кв.фут
$г/см^2$	104	метр·тонна/$км^2$
фунт/кв. фут	$1,394\cdot10^4$	короткая тонна/кв.миля
$т/км^2$	2,855	короткая тонна/кв.миля
короткая тонна/кв. миля	0,351	$т/км^2$

---

1) Название рейсов.

ЛИТЕРАТУРА

Agassiz A., 1901. «Albatross» Expedition preliminary report, «Mem. Museum Comp. Zool.», Harvard College, Cambridge, 26, p. 1—111.

Agassiz A., 1906. «Albatross» Expedition reports, «Mem. Museum Comp. Zool.», Harvard College, Cambridge, 33, p. 1—50.

Altschuler Z. S., Clarke R. S., Young E. J., 1958. Geochemistry of uranium in apatite and phosphorite, «U.S. Geol. Surv., Profess. Papers», 314-D.

Ames L. L., 1959. The genesis of carbonate apatites, «Econ. Geol.», 54, p. 829—841.

Anonymous, 1962. Grab dredge will mine sand-iron, «Eng. Mining J.», 163, p. 97.

Anonymous, 1963a. Jet smelting of iron ore, «Iron Age», 192, p. 62, 63.

Anonymous, 1963b. New giant drills of California, «Oil Gas J.», 61 (28), p. 86—87.

Armstrong E. F., Miall L. M., 1946. Raw Materials from the Sea, Chemical Publishing Co., Brooklyn.

Arrhenius G., 1959. Sedimentation on the ocean floor. См. P. Abelson (Editor), Researches in Geochemistry, Wiley, New York, p. 1—24.

Arrhenius G., 1963. Pelagic sediments. См. M. N. Hill, E. D. Goldberg, C. O' D. Iselin, W. H. Munk (Editors), The Sea, Ideas and Observations on Progress in the Study of the Seas, 3, Wiley, New York, p. 655—727.

Arrhenius G., Bramlette M. W., Picciotto E., 1957. Localization of radioactive and stable heavy nuclides in ocean sediments, «Nature», 180, p. 85, 86.

Aschan O., 1932. Über Wasserhumus und seine Beteiligung an der Erzbildung in den nordischen Süssgewässern, «Nachr. Akad. Wiss. Goettingen, Math. Physik. Kl.», 4 (29), S. 505—521.

Atwater G. I., 1956. Future of Louisiana offshore oil province, «Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists», 40, p. 2624—2634.

Aubel V. W., 1920. Titaniferous iron sands of New Zealand, «Am. Inst. Mining Met. Engrs., Trans.», 63, p. 266—288.

Bardt H., 1927. Precious metals from seawater, «Brit. Pat.», 294, 655.

Bascom W., 1962. The mohole project. См. J. G. Strykowski (Editor), Underwater Yearbook 1962, Underwater Soc. Am., Chicago, p. 15—19.

Baudin E. M. L., 1916. Separating gold and silver products from seawater, «French Pat.», 481, 491.

Bauer E., Nagel O., 1912. Process for recovering presious metals from very dilute solutions, especially seawater, «Ger. Pat.», 272, 654.

Baum A. W., 1960. Fabulous mine in the sea, «Saturday Evening Post», 1960 (April 23).

Beasley A. W., 1948. Heavy mineral beach sands of southern Queensland, «Proc. Roy. Soc. Queensland», 59, p. 109—140.

Beckmann W. C., 1960. Geophysical surveying for a channel tunnel, «New Scientist (U.K.)», 7, p. 710—712.

Beckmann W. C., Roberts A. C., Thompson K. C., 1962. How underwater seismics aided Thailand tin exploration, «Eng. Mining J.», 163, p. 244—247.

Blanchard F. M., Romanowitz C. M., 1956. Chain-bucket or bucketladder dredges. См. R. Peele (Editor), Minig Engineers' Handbook, Wiley, New York, p. 10-577—10-600.

Blaskett K. S., Dunkin H. H., 1948. The occurrence of chromium in ilmenite from Norries Head, New South Wales, and Stradbroke Island, Queensland, Australia, «Univ. Melbourne, Council Sci. Ind. Res., Ore Dressing Investigation», 337.

Boos M. F. 1940. Black beach sands of Guatemala, Central America, «Bull. Geol. Soc. Am.», 51, p. 1921.

Boussingault F., 1882. Sur l'apparition du manganèse à la surface des roches, «Ann. Chim. et Phys.», 27, p. 289—311.

Branmlette M. N., 1961. Pelagic sediments. См. M. Sears (Editor), Oceanography, «Publ. Am. Assoc. Advan. Sci.», 67, p. 345—366. [Имеется русский перевод: «Океанография», сб. статей под ред. М. Сирс, изд-во «Прогресс», М., 1965.]

Bramlette M. N., Bradley W., 1942. Geology and biology of North Atlantic deep-sea cores between Newfoundland and Ireland, «U.S. Geol Surv., Profess. Papers», 196, p. 1—34.

Bruun A. F., Wolff T., 1961. Abyssal benthic organisms: Nature, origin, distribution, and influence on sedimentation. См. M. Sears (Editor), Oceanography, «Publ. Am. Assoc. Advan Sci.», 67, p. 391—397.

Buchanan J. Y., 1890. On the occurence of sulphur in marine muds and hodules, and its bearing on their mode of formation, «Proc. Roy. Soc. Edinburgh», 18, p. 17—39.

Buser W., 1959. The nature of the iron and manganese compounds in manganese nodules. См. M. Sears (Editor), Intern. Oceanog. Congr., «Publ. Am. Assoc Advan. Sci.», p. 962, 963.

Buser W., Grütter A., 1956. Über die Natur der Manganknollen, «Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.», 36, S. 49—62.

Буткевич В. С., 1928. Образование морских железо-марганцевых отложений и участвующие в нем микроорганизмы, «Тр. морского научн. инст.», III, вып. 3, стр. 67—80.

Carlson O. J., 1944. Exploitation of minerals in beach sands on the south coast of Queensland, «Queensland Govt. Mining J.», 49, p. 223—245.

Caro J. H., Hill W. L., 1958. Characteristics and fertilizer value of phosphate rocks from different fields, «Agr. Food Chem.», 4, p. 684—687.

Caspari W. A., 1910. The composition and character of oceanic clay, «Proc. Roy. Soc. Edinburgh», 30, p. 183—201.

Cernik B., 1926. Extracting gold from sea water, «Ger. Pat.», 490, 207.

Cernik N., 1927. Extracting gold from sea water, «French Pat.», 633, 998.

Chapman W. M., 1963. Legal problems in harvesting minerals of the deep sea bed, Symposia on Economic Importance of Chemicals from the Sea, Am. Chem. Soc., Div. Chem. Marketing Econ., Washington, p. 177—186.

Chen P., 1963. Heavy mineral deposits of western Taiwan, «Bull. Ceol. Surv. Taiwan», 4, p. 13—21.

Chesterman C. W., 1952. Descriptive petrography of rocks dredged off the coast of central California, «Proc. Calif. Acad. Sci.», 27, p. 359—374.

Chow T. J., Patterson C. C., 1959. Lead isotopes in manganese nodules, «Geochim, Cosmochim. Acta», 17, p. 21—31.

Chow T. J., Patterson C. C., 1962. The occurence and significance of lead isotopes in pelagic sediments, «Geochim. Cosmochim. Acta», 26, p. 263—308.

Clarke F. W., 1924. The data of geochemistry, «U.S. Geol. Surv., Bull.», 770, p. 832.
Coetzee C. B., 1957. Ilmenite-bearing sands along the west coast in the Vanrhynsdrop District, «Union S. Africa, Dept. Mines, Geol. Surv. Div. Bull.», 25, p. 1—17.
Collins S. V., Keeble P., 1962. Diamonds from the sea bed. См. J. G. Strykowski (Editor), Underwater Yearbook 1962, Underwater Soc. Am., Chicago, p. 12—14.
Cook G. B., Duncan J. F., 1952. Modern Radiochemical Practice, Oxford Univ. Press, London.
Cooper L. H. N., 1948. The distribution of iron in water of the western English Channel, «J. Marine Biol. Assoc. U.K.», 25, p. 279—313.
Correns W., 1939. Pelagic sediments of the North Atlantic Ocean. См. P. D. Trask (Editor), Recent Marine Sediments, Am. Assoc. Petrol. Geologists, Tusla, p. 373—395.
Correns W., 1941. Beiträge zur Geochemie des Eisens und Mangans, «Nachr. Akad. Wiss. Goettingen, Math. Physik. Kl.», 4, S. 219.
Cruickshank M. J., 1962. The Exploration and Exploitation of Offshore Mineral Deposits, M.S. Thesis, Colorado School of Mines, Golden.
Cruickshank M. J., 1963. Mining Offshore Alluvias, Dept. Min-Tech., Univ. Calif., Berkeley (неопублик.).
Dietz R. S., 1955. Manganese deposits on the northeast Pacific sea floor, «Calif J. Mines Geol.», 51, p. 209—220.
Diets R. S., Emery K. O., Shepard F. P., 1942. Phosphorite deposits on the sea floor off southern California, «Bull. Geol. Soc. Am.», 53, p. 815—848.
Dieulafait L., 1883. Le manganèse dans les eaux de mers actuelles et dans certain de leur dépôts, «Compt. Rend.», 96, p. 718.
Dorff F., 1935. Biologie des Eisens und Mangankreislaufes, Springer, Berlin.
Dulieux P. E., 1912. The magnetic sands of the north shore of the Gulf of St. Lawrence. См. «Mining Operations in the Province of Quebec during the Year 1911», Quebec Dept. Colonization, Mines, Fisheries, p. 135—156.
Edgerton H. E., 1955. Photographing the sea's dark underwold, «Natl. Geograph. Mag.», 107, p. 523—537.
Ehrlich H. L., 1963. Bacteriology of manganese nodules, «Appl. Microbiol.», 28, p. 15—19.
Elmendorf C. H., Heezen B. C., 1957. Oceanographic information for engineering submarine cable systems, «Bell System Tech. J.», 36, p. 1047—1093.
El Wakeel S. K., Riley J. P., 1961. Chemical and mineralogical studies of deep-sea sediments, «Geochim. et Cosmochim. Acta», 25, p. 110—146.
Emery K. O., 1960. The Sea Off Southern California, Wiley, New York.
Emery K. O., Dietz R. S., 1950. Submarine phosphorite deposits off California and Mexico, «Calif. J. Mines Geol.», 46, p. 7—15.
Emery K. O., Shepard F. O., 1945. Lithology of the sea floor off southern California, «Bull. Geol. Soc. Am.», 56, p. 431—478.
Ericson D. B., Ewing M., Wollin G., Heezen B. C., 1961. Atlantic deepsea sediment cores, «Bull. Geol. Soc. Am.», 72, p. 193—286.
Ewing M., Vine A., Worzel J. L., 1946. Photography of the ocean bottom, «J. Opt. Soc. Am.», 36, p. 307—321.
Flangas W. G., Shaffer L. E., 1960. An application of nuclear explosives to block caving in mining, «Univ. Calif. (Berkeley), Radiation Lab. Rept.», 5949, T 10-4500.

Garrels R. M., 1960. Mineral Equilibria, Harper, New York.
Gibson T. M., 1911. Paystreaks at Nome, «Mining Sci. Press.», 102, p. 424—427.
Gillson J. W., 1951. Deposits of heavy minerals on the Brazilian coast, «Trans. A.I.M. E.», 187, p. 685—693.
Goldberg E. D., 1952. Iron assimulation by marine diatoms, «Bioll. Bull.», 102, p. 243—248.
Goldberg E. D., 1954. Marine geochemistry, 1 — Chemical scavengers of the sea, «J. Geol.», 62, p. 249—265.
Goldberg E. D., 1957. Biogeochemistry of trace metals, «Geol. Soc. Am., Mem.», 1, p. 345—358.
Goldberg E. D., 1960. Phosphatized wood from the Pacific sea floor, «Bull. Geol. Soc. Am.», 71, p. 631, 632.
Goldberg E. D., 1961a. Chemical and mineralogical aspects of deep-sea sediments. См. L. H. Ahrens (Editor), Physics and Chemistry of the Earth., Pitman, Bath, p. 281—302.
Goldberg E. D., 1961b. Chemistry in the oceans. См. M. Sears (Editor), Oceanography, «Publ. Am. Assoc. Advan, Sci.», 67, p. 583—597.
Goldberg E. D., 1963a. The oceans as a chemical system. См. M. N. Hill, E. D. Goldberg, C. O' D. Iseln, W. H. Munk (Editors), The Sea, Ideas and Observations on Progress in the Study of the Seas, 2, Wiley, New York, p. 3—25.
Goldberg E. D., 1963b. Mineralogy and chemistry of marine sedimentation. См. F. P. Shepard, Submarine Geology, Harper, New York, p. 436—466.
Goldberg E. D., Arrhenius G., 1958. Chemistry of Pacific pelagic sediments, «Geochim. et Cosmochim. Acta», 13, p. 153—212.
Goldberg E. D., Koide M., 1958. Ionium-thorium chronology in deep-sea sediments, «Science», 123, p. 1003.
Goldberg E. D., Koide M., 1962. Geochronological studies of deep-sea sediments by the ionium-thorium method, «Geochim. et Cosmochim. Acta», 26, p. 417—450.
Goldberg E. D., Picciotto E., 1955. Thorium determinations in manganese nodules, «Science», 121, p. 613, 614.
Goldberg E. D., McBlair W., Taylor K. M., 1951. The uptake of vanadium by tunicates, «Biol. Bull.», 101, p. 84.
Goldschmidt V. M., 1954. Geochemistry, Oxford Univ. Press, London.
Graham J. W., 1959. Metabolically induced precipitation of trace elements from seawater, «Science», 129, p. 1428, 1429.
Graham J. W., Cooper S. C., 1959. Biologocal origin of manganese rich deposits of the sea floor, «Nature», 183, p. 1050, 1051.
Griggs A. B., 1945. Chromite bearing sands of the southern part of the coast of Oregon, «U.S. Geol. Surv., Bull.», 945-E, p. 113—150.
Gruner J. W., 1922. The origin of sedimentary iron formations: the Biwabik Formation of the Mesabi Range, «Econ. Geol.», 17, p. 407—466.
Grütter A., Buser W., 1957. Untersuchungen an Mangansedimenten, «Chimia (Aarau)», 11, p. 132, 133.
Haber F., 1927. Das Gold im Meerwassers, «Z. Angew. Chem.», 40, S. 303—317.
Hamilton E. L., 1956. Sunken islands of the Mid-Pacific Mountains, «Geol. Soc. Am., Mem.», 64.
Hammond R. P., 1962. Large reactors may distill sea water economically, «Nucleonics», 20, p. 45—50.
Hanna G. D., 1952. Geology of the continental slope off central California, «Proc. Calif. Acad. Sci.», 27, p. 325—374.

Hanson A. W., 1958. Mining soluble minerals by circulation of a solvent, «U.S. Pat.», 2, 850, 270.
Harvey E. E., 1950. Spectrochemical Procedures, Appl. Res. Labs., Glendale, Calif.
Harvey H. W., 1960. The Chemistry and Fertility of Sea Waters, Cambridge Univ. Press, London.
Heezen B. C., Tharp M., Ewing M., 1959. The floor of the oceans. 1 — The North Atlantic, «Geol. Soc. Am., Spec. Papers», 65.
Hess H. H., 1946. Drowned ancient islands of the Pacific basin, «Am. J. Sci.», 244, p. 772—791.
Higazy R. A., Naguib A. G., 1958. Egyptian monazite-bearing black sands, «Proc. U.N. Intern. Conf. Peacesul Uses At. Energy, 2nd, Geneva, 1958», 2, p. 658—662.
Hopkins D. M., MacNeil F. S., Leopold E. B., 1960. The coastal plain at Nome, Alaska, Intern Geol. Congr., 21st; Copenhagen, 1960, Rept. Session, Nordon.
Hortig F. J., 1958. California offshore oil, present and future, Ann. Meeting Am. Assoc. Petrol. Geologists, Pacific Section, 35th, Los Angeles, Calif., 1958 (неопублик.).
Jones E. J., 1887. On some nodular stones obtained by trawling off Colombo in 675 fathoms of water, «J. Asiatic Soc. Bengal», 56, p. 209—212.
Johnson D. W., 1919. Shore Processes and Shoreline Development, Wiley, New York.
Зенкевич Л. А., 1961. Специальная количественная характеристика глубоководной жизни в океане. В сб. «Океанография», под ред. Мэри Сирс, изд-во «Прогресс», М., 1965.
Зенкевич Н. А., Скорнякова Н. С., 1961. Железо и марганец на дне океана, «Природа», № 2, стр. 47—50.
Калиненко В. О., 1949. Происхождение железо-марганцевых конкреций, «Микробиология», XVIII, вып. 6, стр. 528—532.
Krauskopf K. B., 1956. Factors conrolling the concentrations of thirteen rare metals in seawater, «Geochim. et Cosmochim. Acta», 9, p. 1—32.
Krauskopf K. B., 1957. Separation of manganese from iron in sedimentary processes, «Geochim. et Cosmochim. Acta», 12, p. 61—84.
Krumbein W. C., Garrels R. M., 1952. Origin and classification of chemical sediments in terms of pH and oxidation reduction potentials, «J. Geol.», 60, p. 1—33.
Kuenen Ph. H., 1950. Marine Geology, Wiley, New York.
Lee C. O., Bartlett Z. W., Feierabend R. H., 1960. The Grand Isle mine, «Mining Engr.», 120, p. 587—590.
Ljunggren P., 1953. Some data concerning the formation of manganiferous and ferriferous bog ores, «Geol. Fören. Stockholm Förb.», 75, p. 277—297.
Lydon P. A., 1957. Titanium. См. Mineral Commodities of California, «Calif. Dept. Nat. Resources, Div. Mines, Bull.», 176, p. 647—654.
Maddren A. G., 1919. The beach placers of the west coast of Kodiak Island, Alaska. См. Mineral Resources of Alaska in 1917, «U.S. Geol. Surv., Bull.», 692, p. 299—319.
Manning P. D. V., 1936. Oceans of raw material for magnesium compounds, «Chem. Met. Eng.», 43, p. 116—120.
Manning P. D. V., 1938. Magnesium metal and compounds from sea water and bitterns, «Chem. Met. Eng.», 45, p. 478—482.
Mansfield G. R., 1940. The role of fluorine in phosphate deposition, «Am. J. Sci.», 238, p. 863—879.
Maries A. C., Beckmann W. C., 1961. A new geophysical method for the exploration of undersea coal fields, «Mining Engr.», 120, p. 262—276.

Martens J. H., 1928. Beach deposits of ilmentie, zircon, and rutile in Florida, «Florida Geol. Surv. Ann. Rept.», 19, p. 124—154.
McIlhenny W. F., Ballard D. A., 1963. The sea as a source of dissolved chemicals, Symposia on Economic Importance of Chemicals from the Sea, Am. Chem. Soc., Div. Chem. Marketing Econ., Washington, p. 122—131.
McKelvey V. E., Balsley J. R., 1948. Distribution of coastal black sands in North Carolina, South Carolina and Georgia as mapped from an airplane, «Econ. Geol.», 43, p. 518—524.
Menard H. W., 1959. Geology of the Pacitic sea floor, «Experientia», 15, p. 205—213.
Menard H. W., 1960. Consolidated slabs on the floor of the eastern Pacific, «Deep-Sea Res.», 7, p. 35—41.
Menard H. W., Shipek C. J., 1958. Surface concentrations of manganese nodules, «Nature», 182, p. 1156—1158.
Mero J. L., 1952. Manganese, «N. Dakota Engr.», 27, p. 28—32.
Mero J. L., 1959. The Mining and Processing of Deep-Sea Manganese Nodules, Univ. Calif. (Berkeley) Inst. Marine Res.
Mero J. L., 1960a. The Economics of Mining Phosphorite from the California Borderland Area, Univ. Calif. (Berkeley) Inst. Marine Res.
Mero J. L., 1960b. Minerals on the ocean floor, «Scp. Am.», 203, p. 64—72.
Mero J. L., 1960c. Mineral resources on the ocean floor, «Mining Congr. J.», 46, p. 48—53.
Mero J. L., 1962. Ocean-floor manganese nodules, «Econ. Geol.», 57, p. 747—767.
Mertie J. B., 1939. Platinum deposits of the Goodnews Bay District, Alaska, «U. S. Geol. Surv., Bull.», 190-B.
Mertie J. B., 1940. The Goodnews platinum deposits, Alaska, «U. S. Geol. Surv., Bull.», 918.
Murray J., Irvine R., 1894. On the manganese oxides and manganese nodules in marine deposits, «Trans Roy. Soc. Edinburgh», 37, p. 712—742.
Murray J., Lee G. V., 1909. The depth abd marine deposits of the Pacific, «Mem. Museum Comp. Zool., Harvard College, Cambridge», 38, p. 1—171.
Murray J., Renard A., 1891. Report on deep-sea deposits. См. C. Wyville Thomson (Editor), Report on the Scientific Results of the Voyage of H. M. S. «Challenger», 5, Eyre and Spottiswoode, London, p. 1—525.
Miccali E., 1925. Potassium salts from sea water, «Brit. Pat.», 247, 405.
Niino H., 1959. Manganese nodules from shallow water off Japan. См. M. Sears (Editor), Intern Oceanog. Congr., «Publ. Am. Assoc. Advan. Sci.», p. 646, 647.
O'Brien M. P., Hickox G. H., 1937. Applied Eluid Mechanics, McGraw-Hill, New York.
Officer C. B., 1959. Continuous seismic profiler aids marine exploration, «World Oil», 148, p. 107—110.
Palmer P., 1960. Sulphur under the sea, «Sea Frontiers», 6, p. 210—217.
Partridge F. C., 1938. Note on the Durban beach sands, «Trans-Geol. Soc. S. Africa», 41, p. 175.
Pepper J. F., 1958. Potential mineral resources of the continental shelves of the western hemisphere. См. An Introduction to the Geology and Mineral Resources of the Continental Shelves of the Americas, «U. S. Geol. Surv., Bull.», 1967, p. 43—65.
Petterson S. O., 1928. Production of gypsum and magnesium from sea water, «Swed. Pat.», 65, p. 434.
Pettersson H., 1943. Manganese nodules and the chrobology of the ocean floor, «Medd. Oceanog. Inst. Göteborg, Ser. B.», 2, p. 1—39.

Pettersson H., 1945. Iron and manganese on the ocean floor, «Medd. Oceanog. Inst. Göteborg, Ser. B», 3, p. 1—37.
Phelps W. B., 1940. Heavy minerals in the beach sands of Florida, «Proc. Florida Acad. Sci.», 5, p. 168—171.
Poldervaart A., 1955. Chemistry of the earth's crust. См. A. Poldervaart (Editor), The Crust of the Earth, «Geol. Soc. Am., Spec. Papers», 62, p. 119—144.
Pratt W. E., 1951. Fuel Reserves of the United States, Statement prepared at request of Comm. on Interior and Insular Affairs, U. S. Senate.
Pratt W., 1961. The origin and distribution of glauconite and related clay mineral aggregates off southern California, «Proc. Natl. Coastal Shallow Water Res. Conf., Ist., 1961», p. 656—658.
Rankama I., Sahama T. G., 1950. Geochemistry, Univ. of Chicago Press. Chicago, Ill.
Rao C. B., 1957. Beach erosion and concentration of heavy minerals sands, «J. Sediment. Petrol.», 27, p. 143—147.
Revelle R. R., 1944. Marine bottom samples collected in the Pacific Ocean by the «Carnegie» on its seventh cruise, «Carnegie Inst., Wash. Publ.», 556, p. 1—182.
Revelle R., Emery K. O., 1951. Barite concretions from the ocean floor, «Bull. Geol. Soc. Am.», 62, p. 707—724.
Revelle R., Bramlette M., Arrhenius G., Goldberg E.D., 1955. Pelagic sediments of the Pacific. См. A. Poldervaart (Editor), Crust of the Earth, «Geol. Soc. Am., Spec. Papers», 62, p. 221—236.
Richards A. F., 1958. Transpacific distribution of floating pumice from Isla San Benedicto, Mexico, «Deep-Sea Res.», 5, p. 29—35.
Riley J. P., Sinhaseni P., 1958. Chemical composition of three manganese nodules from the Pacific Ocean, «J. Marine Res. (Sears Found. Marine Res.)», 17, p. 466—482.
Ritter J. H., 1938. Seawater filter utilizing mercury for recovering gold, etc, «U. S. Pat», 2, 097, 645.
Romanowitz C. M., 1962. The dredge of tomorrow, «Eng. Mining J.», 163, p. 84—91.
Seaton M. Y., 1931. Bromine and magnesium compounds drawn from western bays and hills, «Chem. Met. Eng.», 38, p. 638—641.
Shepard F. P., 1941. Non-depositional enviroments off the California coast, «Bull. Geoll. Soc. Am.», 52, p. 1869—1886.
Shepard F. P., 1959. The Earth Beneath the Sea, The Johns Hopkins Univ. Press, Baltimore.
Shepard F. P., 1963. Submarine Geology, Harper, New York.
Shigley C. M., 1951. Minerals from the sea, «J. Metals», 3, p. 25—29.
Shipek C., 1960. Photographic study of some deep-sea floor environments in the eastern Pacific, «Bull. Geol. Soc. Am.», 71, p. 1067—1074.
Скорнякова Н. С., 1960. Марганцовые конкреции в осадках северовосточной части Тихого океана, «Докл. АН СССР», 130, № 3, стр. 653—656.
Скорнякова Н. С., Зенкевич Н. Л., 1961. Распределение железомарганцовых конкреций в поверхностном слое осадков Тихого океана, «Океанология», 1, стр. 86—94.
Скорнякова Н. С., Андрущенко П. Ф., Фомина Л. С., 1962. Химический состав железо-марганцовых конкреций Тихого океана, «Океанология», 2, стр. 264—277.
Смирнов А. И., 1957. Проблема генезиса фосфоритов, «Докл. АН СССР», 119, стр. 53—56.
Sokolova M. N., 1959. On the distribution of deep-water bottom animals in relation to their feeding habits and the character of sedimentation, «Deep-Sea Res.», 6, p. 1—4.

Spärck B., 1956. The density of animals on the ocean floor. См. A. Bruun (Editor), The «Galathea» Deep-Sea Expedition, Allen and Unwin, London, p. 196—201.
Stoces B., 1725. Extracting gold from sea water with antimony sulfide or other metallic sulfides, «Brit. Pat.», 273, 346.
Sverdrup H. U., Johnson M. W., Fleming R. H., 1942. The Oceans, Their Physics, Chemistry and General Biology. Prentice-Hall, Englewood Cliffs.
Swain P., 1963 Offshore drilling now circles the globe, «Oil Gas J.», 61, p. 130—134.
Taggart A. F., 1945. Handbook of Mineral Dressing, Wiley, New York.
Tatsumoto M., Goldberg E. D., 1959. Some aspects of the marine geochemistry of uranium, «Geochim et Cosmochim. Acta», 17, p. 201—208.
Terry R. D., 1964. Oceanography, Its Tools. Methods, Resources and Applications, MacMillan, New York.
Thomasson E. M., 1958. Problems of petroleum development on the continental shelf of the Gulf of Mexico. См. An Introduction to the Geology and Mineral Resources of the Continental Shelves of the Americas, «U. S. Geol. Surv., Bull.», 1067, p. 67—92.
Tipper G. H., 1914. The monazite sands of Travancore, «Records Geol. Surv., India», 44, p. 186—196.
Troxel B. W., 1957. Abrasives. Mineral Commodities of California, «Calif. Dept. Nat. Resources Div. Mines, Bull.», 176, p. 23—28.
Trumbull J., 1958. Continents and ocean basins and their relation to continental shelves and continental slopes. См. An Introduction to the Geology and Mineral Resources of the Continental Shelves of the Americas, «U.S. Geol. Surv., Bull.», 1067, p. 1—26.
Twenhofel W. H., 1943. Origin of the black sands of the coast of southwest Oregon, «Oregon Dept. Geol. Mineral Ind., Bull.», 24.
U.S. Bureau of Mines Staff, 1956. Mineral Facts and Problems, «U.S. Bur. Mines, Bull.», 556.
VerPlanck W. E., 1958. Salt in California, Calif. Dept. Nat. Resourses, «Div. Mines, Bull.», 175.
Vienne G., 1949. Extraxtiong iodine from seawater, «French Pat.», 945, 357.
Von Buttlar H., Houtermans G., 1950. Photographische Bestimmung der Aktivitätverteilung in einer Manganknolle der Tiefsee, «Naturwissenschaften», 37, p. 400—440.
Walford L. A., 1958. Living Resources of the Sea, Ronald, New York.
Wardani E., 1959. Marine geochemistry of germanium and the origin of Pacific pelagic clay minerals, «Geochim. et Cosmochim. Acta», 15, p. 237—244.
Willis J. P., Ahrens L. H., 1962. Some investigations on the composition of manganese nodules, with particular reference to certain trace elements, «Geochim. et Cosmochim. Acta», 26, p. 751—764.
Worzel J. L., Shurbert G. L. 1955. Gravity interpretations from standard oceanic and continental crustal sections. См. A. Poldervaart (Editor), The Crust of the Earth, «Geol. Soc. Am., Spec. Papers», 62, p. 87—100.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ НА ДНЕ ОКЕАНА

Э. Бонатти и Р. Нейаду[1]

В течение длительного времени ученые с неослабевающим интересом изучают особенности химического и минералогического состава железо-марганцевых минералов, распространенных на обширных площадях океанского дна. Предлагаемая статья является кратким обзором различных теорий их происхождения.

Петрологическое изучение ряда марганцевых конкреций дна Тихого океана показывает тесную ассоциацию железо-марганцевых окисных фаз с продуктами подводных вулканических извержений. Подобная ассоциация может быть объяснена генетической связью между излияниями лав на дне глубокого моря и конкрециями. Наблюдения над распределением конкреций и результаты изучения их химизма противоречат гипотезе медленного роста родственных элементов из обычной морской воды. Авторы считают, что наибольшая часть марганцевых конкреций, залегающих на дне Тихого океана, сформировалась вследствие подводного вулканизма. Интенсивное взаимодействие между горячими лавами и морской водой происходило при многих подводных извержениях. В результате из лав выщелачивались большие количества железа, марганца и других элементов. Марганец частично отделялся от железа, причем подавляющая масса этого элемента осаждалась на дне океана близ центров подводных извержений, образуя конкреции. В статье кратко рассматриваются геохимические аспекты предложенной авторами гипотезы.

ВВЕДЕНИЕ

В различных участках океанского дна встречены значительные скопления железистых и марганцевых окисных минералов, образующих стяжения, корки либо мелкие частицы, рассеянные в осадке. Со времени открытия этих скоплений Мерреем и Ренардом (экспедиция «Челленджер») изучение их проводилось с неослабевающим интересом, причем во многих исследованиях отмечались весьма специфичные химические и минералогические особенности конкреций. Соответствующие ссылки можно найти в работах Меро (Mero, 1962) и Аррениуса (Arrhenius, 1963). Существует немало

[1] Enrico Bonatti, Rammohanroy Nayudu, The Origin of Manganese Nodules on the Ocean Floor, «American Journal of Science», 263, January 1965, p. 17—39.

умозрительных представлений относительно происхождения и механизма формирования этих конкреций. Подробные обзоры различных теорий, касающихся этих вопросов, приводятся в работах Петтерсона (Petterson, 1945), Голдберга и Аррениуса (Goldberg, Arrhenius, 1958).

Можно наметить две основные точки зрения на вопрос о происхождении марганца, высокие концентрации которого наблюдаются в конкрециях и в ассоциирующих с ними осадках. Представители первой считают, что подводный вулканизм является основным источником марганца в океане, другие полагают, что подавляющие количества этого элемента поступают из морской воды, иными словами, они связывают поступление марганца в океан со сносом с континентов. Меррей был первым исследователем, считавшим, что марганец и железо океанского дна обязаны своим происхождением локальным проявлениям вулканизма (Murray, Renard, 1891). Его представления основывались на том, что марганцевые конкреции нередко тесно ассоциируют с вулканическим материалом. Позднее, когда Меррей установил, что отношение Mn/Fe в конкрециях много выше, чем в вулканитах, он пришел к заключению, что для марганца в значительно большей мере характерна миграция вверх из глубоко захороненных слоев и разлагающихся лав, нежели осаждение этого элемента в окислительных условиях, существующих в приповерхностных слоях близ поверхности раздела осадок — вода и обусловливающих резкое возрастание величины Mn/Fe. Позднее эту точку зрения разделял также Ирвин (Murray, Irvine, 1895), а в 1924 г. в поддержку вулканогенного происхождения марганца высказался также Кларк (Clarke, 1924). Относительно недавно Петтерсон (Petterson, 1945, 1959) вновь указал, что марганец освобождается в результате подводного разложения пирокластического материала и продуктов лавовых извержений на дне океана.

Меррей и Ренард (Murray, Renard, 1891) были первыми авторами, рассматривающими континентальные породы как главный источник марганца, освобождающегося в результате выветривания и переносимого в океан. Сторонники этих взглядов обсуждали в своих работах различные механизмы процессов извлечения марганца и железа из морской воды при помощи как органических, так и неорганических агентов. Так, согласно Корренсу (Correns, 1941), возможна биологическая экстракция марганца из морской воды фораминиферами. После гибели этих организмов на дне моря происходит накопление их известковых раковин, которые либо частично, либо полностью растворяются. Однако Петтерсон (Petterson, 1945) убедительно показал, что при помощи этого процесса можно лишь отчасти объяснить те высокие концентрации марганца,

которые наблюдаются в конкрециях и в некоторых осадках. Другие авторы, например Дорф (Dorff, 1935) и Грэхэм (Graham, 1959), считали, что главным экстракционным процессом является бактериальное окисление марганца. Грэхэм обнаружил наличие органического вещества в материале некоторых конкреций, однако проведенный Дидженсом (Degens, личное сообщение) анализ этих веществ показал отсутствие пептидовых связей между аминокислотами, факт, который свидетельствует о том, что эти соединения скорее были адсорбированы окисными минералами из морской воды, нежели синтезированы бактериями в конкрециях.

Среди представлений о ведущем значении неорганических реакций при экстрагировании марганца из морской воды особый интерес представляет точка зрения Кюенена (Kuenen, 1950). Он считает, что в обстановке глубокого моря происходит химическое осаждение марганца и его значительное концентрирование в осадках, характеризующихся низкими скоростями седиментации, и прежде всего в красных глинах. Основное возражение против этой гипотезы состоит в том, что поскольку марганец недосыщает морскую воду, то для полного окисления и осаждения этого элемента на дне моря необходим специальный механизм реакций. Голдберг (Goldberg, 1954) в своей работе преодолевает эту трудность, постулируя формирование марганцевых конкреций в результате электрофоретического осаждения коллоидных частиц железа и марганца (обладающих противоположными электрическими зарядами) на любой твердой поверхности, проявляющей себя как природный электрод. Источниками энергии, необходимой для прохождения этих реакций, могут быть движения глубинных вод, в частности приливы и течения. Кроме того, Голдберг считает, что концентрирование в марганцевых конкрециях относительно более редких элементов, например Ni, Cu, Co, Pb, Zn, и некоторых редких земель осуществляется путем «поглощения» их коллоидами марганца и железа из морской воды. Несколько лет спустя Голдберг и Аррениус (Goldberg, Arrhenius, 1958) пересмотрели эту гипотезу в связи с установлением ряда новых фактов. Так, в частности, было выяснено, что подавляющая часть марганца в океанской воде находится не в форме частиц, а в растворе; интенсивность же течений, которые образуются вследствие приливных эффектов, слишком мала, чтобы ими можно было объяснить механизм накопления рассматриваемых элементов. Предложенная этими авторами интерпретация процесса формирования железо-марганцевых конкреций в настоящее время пользуется наиболее широким признанием. Сущность процесса заключается в следующем.

Вследствие каталитического воздействия поверхности окислов железа близ богатой кислородом зоны раздела осадок — вода растворенный в морской воде двухвалентный марганец может быть окислен до четырехвалентного состояния. Осаждающиеся в виде геля гидроокислы железа обладают в высшей степени реакционноспособной поверхностью, которая необходима для протекания реакций окисления. Образующиеся при этом окислы марганца ассоциируют с катализатором, в результате чего формируются весьма типичные для конкреций двухслойные структуры, которые описаны в работах Бузера и Грюттера (Buser, Grütter, 1956).

НАБЛЮДЕНИЯ НАД НЕКОТОРЫМИ КОНКРЕЦИЯМИ ДНА ТИХОГО ОКЕАНА

Ниже приводятся результаты микроскопического и рентгенографического изучения ряда образцов железо-марганцевых минералов, отобранных из различных участков Тихоокеанского бассейна.

Конкреция «Горизонт» из северной части Тихого океана

Этот образец (рис. 1), очевидно, является самой замечательной находкой среди образований подобного рода. Он был поднят на станции с координатами 40°14′ с. ш., 155°05′ з. д., с глубины 5500 *м*. Вес конкреции примерно 62 *кг*, длина около 1 *м*. Образец сложен черной плотной масой окислов марганца и железа, тесно обволакивающей ядро из мягкого светлого материала. Ядро образовано преимущественно призматическими кристаллами филлипсита размером до 10—20 μ, с примесью незначительных количеств желтоватых зерен, возможно, глубоко палагонизированного стекла. Под микроскопом видно, что некоторые кристаллы филлипсита растут внутри палагонитовых зерен таким образом, что их можно считать образовавшимися из палагонита. В ассоциации фаз, представленных окислами марганца и железа, с филлипситовым материалом наблюдается ряд интересных особенностей. Так, филлипситовые кристаллы слагают не только крупное цеолитовое ядро, но и рассеяны также в виде мелких агрегатов в окисных фазах (рис. 2). Материал, выполняющий некоторые пустоты в наружных частях конкреции и глубокие трещины, судя по данным порошковых рентгенограмм, представлен кварцем, полевым шпатом, мусковитом и хлоритом. Как показано в еще не опубликованной работе Аррениуса и Бонатти, подобные компоненты являются терригенными минералами, которые распространены в накапливающихся современных осадках этой части дна Тихого океана.

Марганцевые конкреции с подводного хребта Мендосино

Во время рейса экспедиционного судна «Фэнфер» Скриппсовского океанографического института с вершины подводного хребта Мендосино, расположенного в северной половине Тихого океана,



Рис. 1. Поперечный разрез конкреции «Горизонт» из северной части Тихого океана. Железо-марганцевые окисные минералы темного цвета ассоциируют со светлым материалом, представленным главным образом филлипситом,

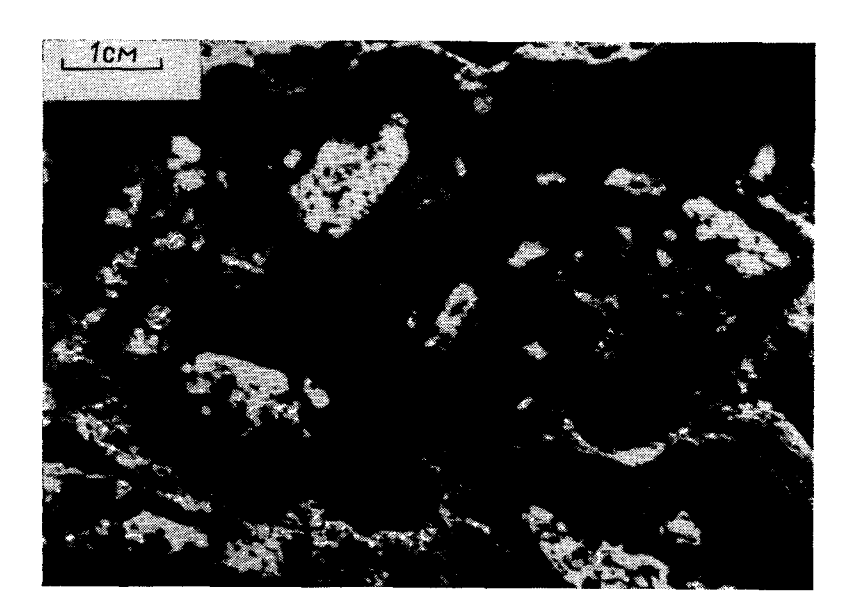


Рис. 2. Участок конкреции «Горизонт». Видны белые выделения филлипсита, рассеянные среди железо-марганцевых окислов, слагающих относительно толстую наружную корку конкреции.

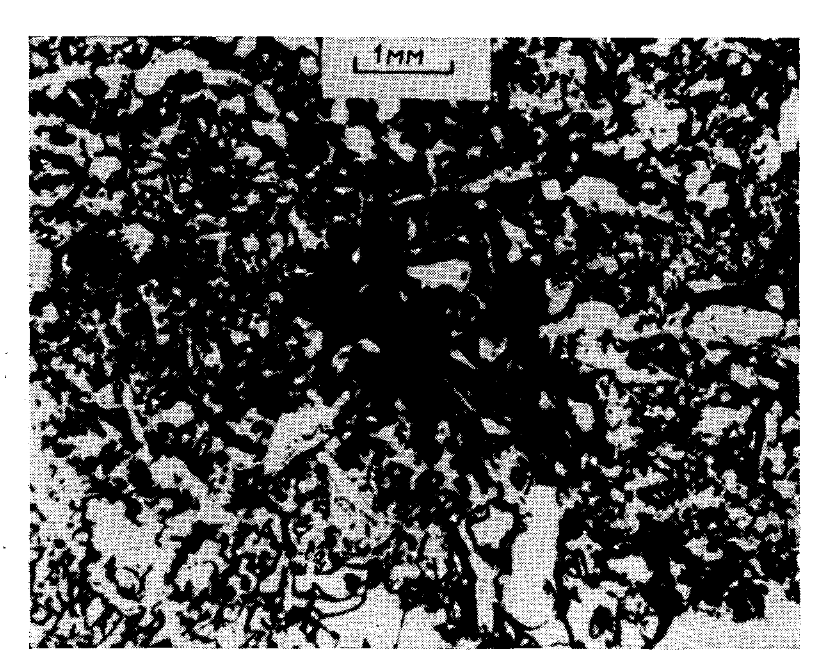


Рис. 3. Микрофотография шлифа обломка гиалокластита из юго-восточной части Тихого океана. Видны темные сегрегационные выделения железо-марганцевых окислов, широко рассеянные в сидеромелан-палагонитовой массе.

драгированием было поднято несколько марганцевых конкреций и валунов базальта. Описываемый в этой работе образец был взят в точке с координатами 40°23′ с. ш., 127°59′ з. д., с глубины 1260 *м*. Образец покрыт темно-бурой коркой окислов марганца и железа, на фоне которой выделяются обломки базальта. В пределах самой корки хорошо различимы желтовато-бурые пятна. Внутренняя часть конкреции имеет вид палагонитового туфа, или «гиалокластита» (рис. 4); наружная кайма этой части сложена обломками тонкозернистого плотного базальта различной величины и формы, которые заключены в желтовато-серую основную массу. По направлению к центру конкреции ярко-желтый палагонитовый материал играет роль основной массы, в которой заключены обломочки черного стекла (сидеромелана) мелкопесчаной размерности.

В шлифе видно, что в обломочках базальта из наружной каймы присутствуют агрегаты свежего лабрадора в форме иголок и тонких лейст. Пироксены и оливин образуют совместно с базальтовым

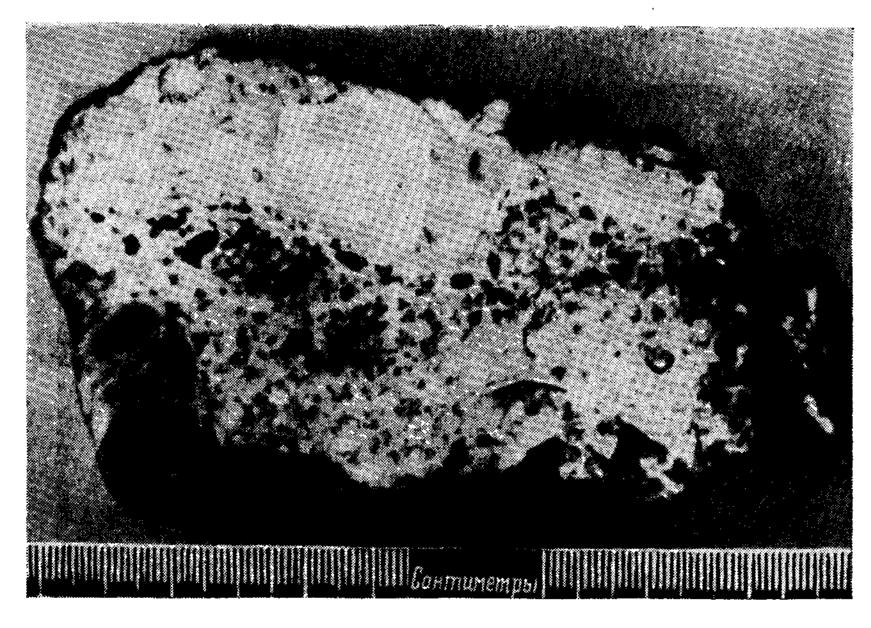


Рис. 4. Поперечный разрез марганцевой конкреции, поднятой с вершины подводного хребта Мендосино (станция Fan 25 BD). Внутренняя часть конкреции сложена палагонитовой туфо-брекчией: в центре видны относительно более темные обломки свежего базальтового стекла (сидеромелана), заключенные в красноватую палагонитовую основную массу. Ближе к поверхности конкреции обломки базальта лежат в основной массе, представленной желтым измененным палагонитом.

стеклом материал, выполняющий интерстиции. Если пироксены и оливин почти не изменены, стекло базиса переполнено стяжениями, сростками игольчатых и шестоватых выделений, сложенных непрозрачными окислами; характерно, что такие выделения окислов концентрируются вдоль краев этих обломков. Основная масса, в которой находятся эти базальтовые обломки, представлена частично измененным палагонитом, с которым ассоциируют обильные количества черных железо-марганцевых окислов.

В шлифах, изготовленных из центральной, желтоватого цвета, части этого образца (рис. 4), видно, что обломки сидеромелана занимают примерно 30% площади шлифа и что они лишены, как правило, микролитовых включений. Палагонитовая основная масса имеет темный буровато-желтый цвет, а края, где наблюдаются постепенные переходы в палагонит, характеризуются более темной окраской, обусловленной концентрацией железистых глобулей. В пределах же самого палагонита наблюдаются сегрегационные выделения черного и красновато-бурого цвета и кольца почти



Рис. 5. Микрофотография шлифа палагонита из внутренней части образца Fan 25 BD. В палагонитовой основной массе заключены сегрегационные выделения железо-марганцевых окислов, нередко обладающих концентрическим и волосовидным строением.

концентрического характера, сложенные гетитом и окислами марганца (рис. 5). Кроме того, присутствует также слабо двупреломляющий филлипсит. Данные рентгенографических исследований указывают на присутствие слоистых силикатов из группы смектита в составе палагонитовой основной массы.

Конкреции из южной части Тихого океана

А. Описываемые в этой работе первые два образца (DWHD 72) принадлежат к серии конкреций, поднятых на станции с координатами 25°31′ ю. ш., 85°14′ з. д., с глубины 920 *м*, в южной части Тихого океана. Диаметр конкреций около 15 *см*, причем толщина корки, сложенной окислами марганца и железа, составляет примерно полсантиметра. В разрезе конкреции видна ее внутренняя часть, представленная буровато-желтым палагонитовым туфом (рис. 6); кроме того, во внутренней части конкреции наблюдаются также черные окислы, развитые в виде пятнистых выделений и прожилков. Под микроскопом темное вещество этих выделений выглядит точно так же, как и вещество, слагающее окисную корку. Оно концентрируется вдоль плоскостей в палагонитовой массе, создавая впечатление выполнения жил. Согласно данным рентгенографических исследований, в состав этого образца входят гетит, смектит и, по-видимому, нонтронит. Представляют интерес два широких рефлекса в 10 Å и 7 Å, исчезающие после обработки образца восстановителем (сульфатом гидроксиламина). По всей вероятности, эти рефлексы соответствуют 10 Å и 7 Å разностям манганитов, описанных в работе Бузера и Грюттера (Buser, Grütter, 1956) как характерные компоненты конкреций.

Б. Второй образец (DWHD 47) взят на станции с координатами 41°51′ ю. ш., 102°01′ з. д., с глубины 4240 *м*. Его диаметр около 5 *см*. Толщина темной корки непостоянна. Внутренняя часть конкреции сложена желтым гиалокластическим материалом, ассоциирующим с черными окислами; последние идентичны окисному веществу наружной корки. Кроме того, отмечаются значительные количества полевошпатовых зерен, среди которых преобладают щелочные разности, по-видимому К-анальбитового состава; в меньших количествах встречаются андезины.

Гиалокластиты с побережья Орегона

Вдоль побережья центрального Орегона широко развиты продукты верхнеэоценового подводного вулканизма, представленные типичными подушечно-палагонитовыми комплексами. Описание этих образований приводится в настоящей работе лишь в целях сравнения их с рассмотренными выше глубоководными образцами.

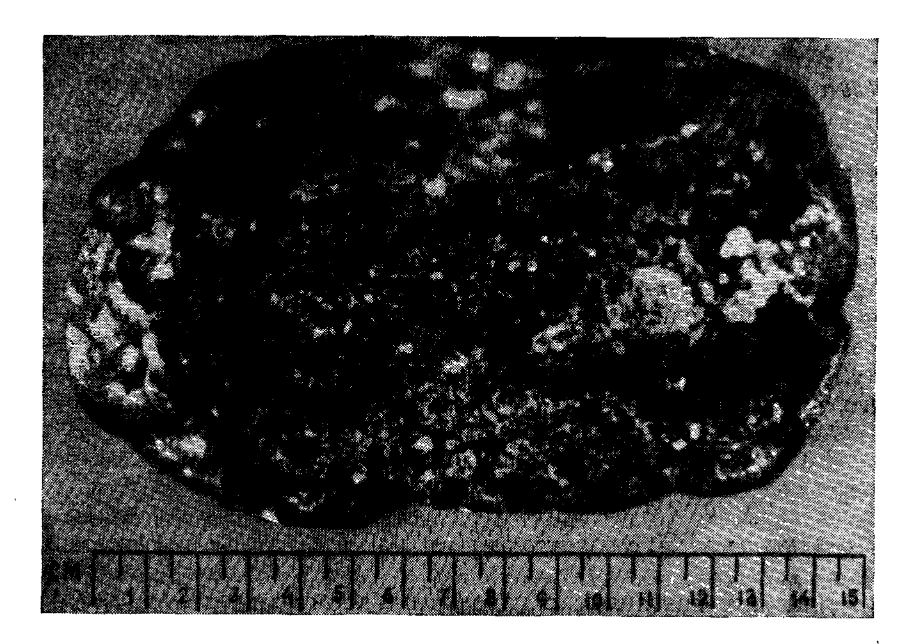


Рис. 6. Скол марганцевой конкреции из южной части Тихого океана (станция DWHD 72). Внутренняя часть образца сложена желтовато-бурым гиалокластитом с прожилками и сегрегационными выделениями железо-марганцевых окислов, близких по составу к веществу корки.



Рис. 7. Обнажение желтовато-бурого палагонитового туфа на побережье центрального Орегоиа. Стально-серые железо-марганцевые окислы концентрируются в жилах и пятнистых выделениях, которые на снимке видны в виде темных полос.

Примечательно, что в палагонитовой основной массе этих пород микроскопически редко удается диагностировать стекловатые частицы сидеромелана. В некоторых обнажениях отчетливо видны стально-серые и черные пласты, карманы, сложенные железо-марганцевыми окисными минералами (рис. 7). В шлифах пород хорошо видны характерные особенности палагонитового туфа, участками измененного в цеолиты (филлипсит и натролит). Рентгеноструктурный анализ показывает также присутствие значительных количеств нонтронита.

ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные соображения

Явления, связанные с подводными экструзиями лав, все еще далеки от исчерпывающего их понимания. И тем не менее в нашем распоряжении имеются результаты исследований ряда эффузивных пород различных геологических возрастов, происхождение которых связано с подводными извержениями, а также материалы изучения образцов, непосредственно поднятых со дна океана. Данные этих исследований позволяют представить отчетливую картину процессов образования этих пород, по крайней мере с петрологической точки зрения. Более подробное обсуждение, а также литературные ссылки по этим вопросам приводятся в работе Нейаду (Nayudu, 1962а).

Можно полагать, что при излиянии основных лав на дне океана обычно происходит интенсивное взаимодействие их с морской водой. В некоторых случаях процессы быстрого остывания вызывают грануляцию либо тонкое распыление лавы. Частички расплава наиболее глубоко и непосредственно реагируют с морской водой, в результате чего они гидратируются и из них образуется материал, называемый палагонитом. Последний, в сущности, представляет собой стекло с весьма высоким содержанием воды (до 20%). Лишь кристаллические компоненты относительно свежих палагонитов представлены в большинстве случаев ядрами нонтронита и иногда гётита. Такой палагонитовый материал нередко играет роль изолирующей основной массы, в которой заключены обломки лавы; последние лишены возможности непосредственно реагировать с морской водой, и при остывании из них формируется нормальное базальтовое стекло (сидеромелан) или в конечном счете кристаллический базальт. Таким представляется происхождение так называемых палагонитовых туфов, либо, пользуясь терминологией Риттмана (Rittmann, 1962), гиалокластитов.

В тех случаях, когда экструдируются большие количества лавы, защитно-изолирующая гиалокластитовая оболочка обычно предохраняет более глубоко расположенные жидкие массы лавы от быстрого остывания, что приводит к их частичной кристаллизации. Тем не менее допускается, что на больших глубинах океанского дна, где под значительными давлениями находятся колоссальные количества воды, подавляющая часть многих основных лав (в зависимости от их объема) реагирует с морской водой и, охлаждаясь, преобразуется в палагонитовый материал.

Характерная для палагонитовых стекол высокая гидратация является причиной их относительно быстрого разложения в морской воде. В результате таких преобразований образуются не только минералы монтмориллонитовой группы и гётит; преобладающей кристаллической фазой в накоплениях подобного типа являются цеолиты (обычно филлипситы). В работах Нейаду (Nayudu, 1962в, 1964) также показано, что цеолиты развиваются по неустойчивому палагониту. При этом важно отметить, что громадные площади дна Тихого океана (например, район развития цеолитовых осадков в южной части океана) сложены преимущественно этими компонентами. Недавними работами Бонатти (Bonatti, 1963) показано, что филлипсит тихоокеанских пелагических осадков неизменно сопровождается гиалокластическим материалом и нонтронитом и что изначальное развитие цеолитовых кристаллов происходит в палагонитовых зернах. И пока неизвестно никаких еще других данных, которые свидетельствовали бы о том, что высокие концентрации филлипсита среди некоторых пелагических осадков Тихого океана образовались иным путем. Таким образом, в целом мы можем считать, что наличие огромных количеств этого минерала на океанском дне непосредственно связано с подводными вулканическими извержениями.

Обсудим изложенные выше наблюдения, а также результаты исследований других авторов, пытавшихся проверить гипотезу образования марганцевых конкреций, предложенную Голдбергом и Аррениусом. Известно, что, согласно этой гипотезе, локально-вулканическое происхождение марганцевых конкреций отрицается.

Наблюдения

А. Согласно гипотезе Голдберга — Аррениуса, извлечение марганца и родственных металлов из морской воды может происходить теми поверхностями образца, которые находятся в непосредственном контакте со свободно циркулирующей придонной водой. Для конкреции, лежащей на дне океана, такой полный контакт с морской водой осуществим лишь для ее верхней поверхности. В то же

время многие конкреции, обладающие более или менее сферической формой, оказываются почти полностью покрытыми толстой коркой окислов железа-марганца. Для того чтобы преодолеть эту трудность, Меро (Mero, 1962) полагал, что такие конкреции обыкновенно переворачиваются донными илоедами. Поскольку каждая часть поверхности конкреций под действием этих организмов может периодически вскрываться для контакта с морской водой, этим путем можно объяснить их симметричный рост. Однако подобное объяснение нельзя признать состоятельным для большого числа конкреций, которые слишком велики и тяжелы, чтобы донные организмы могли бы их переворачивать. В качестве примера можно упомянуть конкрецию «Горизонт» (см. рис. 1) или образец со станции DWHD 72, показанный на рис. 6. Последняя конкреция имеет почти сферическую форму, диаметр ее около 20 *см*. Конкреция полностью покрыта окисной коркой толщиной примерно 0,5 *см*. Очевидно, что эти образцы не являются чем-то необычным. Они могли сформироваться в результате медленного осаждения марганца из морской воды лишь в том случае, если эти образования каким-то образом плавали над дном океана.

Б. Наблюдениями установлено, что концентрации конкреций на дне существенно меняются от одного участка к другому. Наглядным примером этому могут служить две фотографии дна Атлантического океана, снятые Б. Хизеном в пределах выровненного участка в нескольких десятках метров одна от другой (Arrhenius, 1963). На одной из этих фотографий видно огромное число конкреций, тогда как на другой конкреций почти нет. Подобные наблюдения нередки. Но даже принимая во внимание то влияние, которое могли оказывать глубинные морские течения, все же кажется невероятным, что в результате медленного осаждения марганца из такого почти однородного раствора, каким является морская вода, происходило бы формирование локально резко различающихся концентраций конкреций. К тому же подобные различия наблюдаются и в равнинных частях глубокого океанского дна.

Приведенные наблюдения иллюстрируют те трудности, которые нельзя преодолеть, придерживаясь гипотезы Голдберга — Аррениуса, при объяснении некоторых очень общих особенностей железо-марганцевых минералов океана.

Ассоциация конкреций с вулканитами

Как уже упоминалось выше, марганцевые конкреции обычно встречаются в тесной ассоциации с вулканическим материалом (Murray, Renard, 1891; Petterson, 1945; Mero, 1962 и др.). В работах Голдберга и Аррениуса (Goldberg, Arrhenius, 1958) и Аррениуса (Arrhenius, 1963) показано, что подобные факты свидетельствуют не более как о низких скоростях отложения обломочного материала в этих областях, в результате чего происходит концентрирование аутигенных минералов и остаточных вулканических продуктов; в противном случае вулканические частицы оказались бы рассеянными в количественно намного преобладающем кластическом осадке. Таким образом, эти авторы считают, что широко распространенная ассоциация железо-марганцевых окислов с вулканическими образованиями не позволяет допустить общность происхождения этих двух компонентов. Относительно такой точки зрения можно сделать ряд замечаний.

А. Нельзя, очевидно, принять в целом допущение, что марганцевые окислы концентрируются в осадках, для которых характерна весьма низкая скорость седиментации. Во многих случаях конкреции были найдены на участках с относительно высокими скоростями аккумуляции, например в Калифорнийском заливе.

Хатчинсон в своей работе (Hutchinson, 1947) продемонстрировал отсутствие корреляции между периодами низких скоростей седиментации и высокими содержаниями марганца в колонках грунтов из Атлантического океана. Химические анализы образцов, отобранных Шведской глубоководной экспедицией, показывают, что вертикальное распределение марганца в некоторых колонках осадков из Атлантического и Тихого океанов характеризуется весьма отчетливыми максимумами и минимумами (Landergben, 1954; Berrit, Rotshi, 1956). Подобные флуктуации столь резки, что их нельзя объяснить только изменениями скоростей седиментации в течение медленного непрерывного химического осаждения марганца; это обстоятельство подчеркивалось также и в работе Петтерсона (Petterson, 1959).

Б. Особого внимания заслуживают петрографические ассоциации различных фаз в пределах марганцевых конкреций. Например, осадки того участка дна океана, где была поднята конкреция «Горизонт», представлены преимущественно терригенными частицами кварца, полевых шпатов, мусковита, хлорита и других минералов. Некоторые из этих зерен, как упоминалось выше (см. стр. 331), были обнаружены в трещинках рассматриваемой конкреции. Наличие в этой седиментационной обстановке чистого цеолита, в частности филлипсита, обнаруженного во внутренней части конкреции, не может быть объяснено низкой скоростью седиментации. Напротив, допускается возможность существования какого-то явления, которое обычно нарушало слабое накопление осадков в этой части океанского дна. Филлипсит и палагонит конкреции «Горизонт» являются типичными конечными продуктами изменения лавы, экструдированной под водой. Описанные выше структурные особен-

ности, в частности рассеянность филлипситового материала в фазе окислов железа и марганца, противоречат представлениям о весьма медленном осаждении марганца из морской воды, которые постулируются гипотезой Голдберга — Аррениуса. Наблюдаемая ассоциация указывает на близкий родственный генезис этих двух компонентов конкреции «Горизонт». Следовательно, их образование связано с подводным извержением.

В шлифах образца, поднятого с подводного хребта Мендосино (см. рис. 4), в палагонитовой основной массе хорошо видны многочисленные сегрегационные выделения железо-марганцевых окислов, близких по составу к окислам наружной корки конкреции (см. рис. 5). В конкрециях из южной части Тихого океана (станция DWHD 72) железо-марганцевые окислы встречаются не только в толстой наружной корке, но также и во внутренней части ядра в виде прожилок, пятнистых выделений и агрегатов, рассеянных в палагонитовом материале (см. рис. 6). Триасовые марганцевые конкреции, найденные в красных глинах с фаунистическими остатками на острове Тимор Малайского архипелага, также ассоциируют с вулканическим материалом (Molengraff, 1920). А сравнительно недавно Аррениус (Arrhenius, 1963) показал, что в тиморских конкрециях нонтронит тесно прорастает фазу марганцевых окислов. Ни в одном из рассмотренных выше образцов окисная корка, по-видимому, не отлагалась на ранее существующие ядра, представленные измененными вулканическими породами. В литературе имеется немало подобных примеров, начиная с описаний Меррея и Ренарда (Murray, Renard, 1891).

Сегрегационные выделения железо-марганцевых окислов нередко встречаются также внутри гиалокластических образований. Выше уже описывались эоценовые гиалокластиты из Орегона (см. рис. 7); другим примером могут служить гиалокластовые породы, ассоциирующие с подводной горой в юго-восточной части Тихого океана (18°35′ ю. ш., 126°25′ з. д.), показанные на рис. 3.

Изучение большого числа образцов, отобранных со дна Тихого океана, позволяет установить существование непрерывного ряда пропорциональных количеств двух ассоциирующих фаз (железо-марганцевые окислы и гиалокластиты). Таким образом, мы можем проследить весь этот ряд, начиная с образцов, представленных гиалокластитами с ничтожными сегрегационными выделениями окислов железа, марганца, до образцов, сложенных преимущественно железо-марганцевыми минералами с весьма незначительными количествами гиалокластических остатков.

В. Рассмотрев особенности ассоциации марганцевых конкреций с измененными вулканическими материалами, остановимся кратко на географическом распространении конкреций в Тихом океане, начав немаловажной цитатой из работы Голдберга (Goldberg, 1961): «На дне глубокого моря аутигенные цеолиты, в частности филлипситовый материал, встречаются совместно с железо-марганцевыми минералами, образуя наряду с ними крупные скопления».

Известно, что марганцевые минералы в грандиозных количествах распространены на огромной площади южной части Тихого океана. Другими главными компонентами осадков океанского дна этой области являются филлипситовые кристаллы (нередко свыше 50% общего содержания), глинистые минералы смектитовой группы и зерна палагонитового состава; количества же терригенных компонентов, напротив, весьма незначительны (Arrhenius, Bonatti, в рукописи). Наблюдавшиеся в этом регионе филлипситовые кристаллы образовались непосредственно из палагонита (Bonatti, 1963). Таким образом, имеются прямые доказательства того, что поверхность океанского дна региона, где отмечены огромные накопления марганцевых конкреций, сложена главным образом измененными подводными лавами.

Другой физико-географической обстановкой дна океана, где отмечаются особенно высокие концентрации железо-марганцевых минералов, являются участки склонов и вершины подводных гор. Эти геоморфологические структуры, как правило, ассоциируют с широко развитыми палагонитовыми породами, а развитые вокруг них осадки нередко обогащены цеолитами и смектитами. Вулканическое происхождение подводных гор ныне является широко признанным (Hamilton, 1956), а в работе Нейаду (Nayudu, 1962a) описан возможный механизм их образования. В целом подобные элементы океанского дна можно рассматривать как весьма красноречивое свидетельство крупномасштабных вулканических подводных извержений. В монографии, посвященной Срединному Тихоокеанскому хребту, Гамильтон (Hamilton, 1956) отмечает, что на всех подводных горах этой системы располагаются громадные залежи двуокиси марганца, ассоциирующие с вулканическими породами мафического состава. Аналогичная ситуация известна и для подводных гор залива Аляски (Menard, Dietz, 1951; Nayudu, 1962b); близ берегов Южной Калифорнии (Emery, Shepard, 1945), где марганцевые минералы ассоциируют с различными типами пород; в северо-восточной части Тихого океана (Carsola, Dietz, 1952), где накопления железо-марганцевых окислов ассоциируют с базальтовыми и палагонитовыми породами. В работе Мэттьюза (Matthews, 1961) описаны образцы базальтов и палагонитовых туфов, ассоциирующие с окислами марганца на абиссальной возвышенности в северо-восточной Атлантике; автор придерживается теории локального происхождения марганца из базальта.

Высказывались мнения, что крупные накопления марганцевых минералов на вершинах подводных гор обусловлены весьма незначительной терригенной седиментацией. Однако марганцевые залежи, аналогичные тем, что располагаются на вершинах подводных гор, нередко встречаются и поблизости от них на плоских, выровненных участках океанского дна. В этом отношении небезынтересна подводная гора Кобб, находящаяся в Аляскинском заливе, и расположенная поблизости подводная равнина Каскадиа — участок относительно высоких темпов седиментации. Несмотря на их столь резкое морфологическое различие, оба участка существенно обогащены марганцевыми окислами. Хорошо известно также, что толщина марганцевых корок на образцах, отобранных с вершины одной и той же подводной горы либо с вершин располагающихся поблизости и геологически родственных гор, может сильно варьировать (Dietz, 1955). Такой результат представляется весьма маловероятным, если полагать, что образование этих накоплений происходит в условиях непрерывного медленного осаждения. Таким образом, наблюдения над залежами марганцевых конкреций, располагающихся как в условиях равнинных участков океанского дна, так и на подводных горах, позволяют исключить низкую скорость седиментации как важный фактор в формировании окисных накоплений.

Итак, изложенные выше наблюдения свидетельствуют и о присутствии вулканогенных фаз в конкрециях и о географической ассоциации этих конкреций с такими фазами в Тихом океане. Совершенно очевидно, что подобные соотношения нельзя рассматривать как следствие низких скоростей терригенной седиментации, напротив, они указывают на общность происхождения вулканических материалов и железо-марганцевых минералов.

Вулканическое происхождение конкреций

Допуская, что железо-марганцевые минералы на дне Тихого океана генетически связаны с подводными вулканическими извержениями, нужно ответить на следующие вопросы:

А. Каким образом марганец и железо экстрагируются из подводной лавы и почему отношение Mn/Fe в конкрециях значительно выше, чем в любой нормальной базальтовой магме?

Б. Каким образом можно объяснить концентрирование в конкрециях таких малых элементов, как Cu, Ni, Zn, Co, Pb и др.?

В. Что представляет собой скорость роста конкреций?

Г. Какие количества базальтовой лавы могут потребоваться, чтобы объяснить наблюдаемые концентрации железо-марганцевых минералов в Тихом океане, и где находятся остатки этих лав?

Рассмотрим каждый из этих вопросов в отдельности.

А. *Отделение марганца во время подводного извержения.* В многочисленных работах разных авторов отчетливо показано, что ряд марганцевых залежей (некоторые из них имеют экономическое значение), расположенных в различных областях земного шара, тесно ассоциируют с подводными излияниями лав мафического состава. Классическим примером является Олимпийский полуостров в США, где Парк (Park, 1946) отметил тесную ассоциацию марганцевых минералов со спилитовыми подушечными лавами. Им были найдены доказательства того, что марганец выщелачивается из магмы во время подводного извержения и отлагается в виде гнезд, карманов и плитовидных накоплений близ кровли лавовых потоков. Аналогичная ситуация наблюдается в марганцевых и медных залежах раннемелового возраста в провинции Кокимбо (Чили), описанных Аквирром и Мехечем (Aquirre, Mehech, 1964).

Примерами вулканогенных месторождений могут служить марганцевые залежи на Кубе (Park, 1942), в породах Францисканской формации в Калифорнии (Taliaferro, Hudson, 1943), залежи в Южной Америке (Wurm, 1953) и Японии (Yoshimura, 1953). Такое местоположение этих месторождений вряд ли можно рассматривать лишь как простое совпадение, скорее оно свидетельствует о существовании общих весьма благоприятных условий для экстрагирования марганца из лавы при взаимодействии горячих лав с морской водой. Механизм экстрагирования и отделения марганца, который затем может накапливаться, обстоятельно описан в работах Краускопфа (Krauskopf, 1956, 1957). Его гипотеза может быть использована в качестве основы для объяснения способа образования железо-марганцевых залежей в условиях глубокого моря.

Хорошо известно, что кислые восстановительные условия благоприятствуют нахождению в растворах соединений железа и марганца. Когда основные лавы экструдируются на дно океана, происходит их взаимодействие с грандиозными массами морской воды, причем последняя является хорошим растворителем для кислых газов магмы. Образующиеся при этом кислые растворы циркулируют через лаву, выщелачивая некоторые количества железа, марганца и других элементов. Течению этого процесса способствуют широкая раздробленность и распыленность лавы, возникающие во время ее излияния. Постепенно в реакционную систему вступают все большие и большие объемы морской воды, нейтрализуя кислые растворы и поставляя кислород. В результате такого взаимодействия вначале происходит высаживание подавляющих количеств железа, тогда как марганец, отличающийся большей растворимостью, отделяется от железа и концентрируется. Со вре-

менем растворы, обогащенные марганцем, вступают в контакт с морской водой, содержащей относительно повышенные количества кислорода. В этих условиях начинается осаждение марганца и остаточного железа в форме конкреций, плитовидных образований и корок. Нередко совместно с окислами этих элементов накапливаются и тонкие гиалокластические частицы. Таким образом, марганец отлагается на площадях, окружающих участки вулканической активности; не исключено также, что некоторые количества этого элемента могут переноситься на известные расстояния.

Выше при рассмотрении этих вопросов было допущено их чрезмерное упрощение; однако все же удалось достаточно убедительно объяснить петрологические и химические соотношения для обсуждавшихся наземных марганцевых залежей; сделанные выводы были подтверждены рядом лабораторных экспериментов (Krauskopf, 1957, стр. 73). И наконец, изложенные взгляды полностью соответствуют основным чертам железо-марганцевых залежей глубокого моря.

Некоторые данные о весьма высокой подвижности железа и других металлических ионов при взаимодействии горячих лав с морской водой могут быть получены при изучении палагонитов. В шлифах этих пород нередко удается наблюдать характерные сегрегационные выделения темных окислов в форме глобулитов, пятен и гроздьевидных структур, показанных на рис. 3 и 5. Подобные выделения наблюдались рядом авторов, начиная с Пикока (Peacock, 1926), с его классической работы об исландских палагонитах. Эти структуры подтверждают в микромасштабе процесс миграции и отделения металлических элементов, происходящий при высокотемпературном взаимодействии лавы и воды.

Интересно отметить, что Базер (Buser, 1959) в своей работе описывает три марганцевых окисных минерала, широко встречающихся в конкрециях и отражающих возрастание степени окисления при их формировании в следующей последовательности: «10Å-манганит» → «7Å-манганит» → «MnO_2». Подобные соотношения, очевидно, хорошо согласуются с описанным выше механизмом осаждения марганца, при котором, как предполагается, происходит прогрессивное возрастание окислительных условий во время процесса осаждения.

Образование так называемой «слоистости», наблюдаемой в некоторых конкрециях, можно объяснить низкой степенью разделения железа и марганца, в свою очередь обусловленной локально весьма изменчивыми величинами окислительно-восстановительного потенциала и кислотности во время извержения. Кроме того, не исключена также возможность перемешивания компонентов донных осадков с вулканическими материалами во время излияния или взмучивания вулканогенных растворов. В результате, терригенные минералы либо биогенные остатки легко могут оказаться включенными в железо-марганцевые агрегаты. Таково, по всей вероятности, происхождение найденных в марганцевых конкрециях Тихого океана зубов акул и слуховых косточек китов. Наблюдаемая в марганцевых конкрециях и ассоциирующих с ними осадках высокая величина отношения Mn/Fe по сравнению с его низким значением в базальтовых лавах объясняется описанным выше процессом частичного отделения марганца из лавы. Потеря железа из этого баланса, возможно, обусловлена осаждением этого элемента на ранних фазах при возрастании щелочности и окисления растворов, богатых Fe и Mn.

Марганцевые конкреции довольно часто ассоциируют с железистой поверхностью донных осадков. Однако вероятно и то, что некоторая часть железа избирательно погребена под поверхностью океанского дна. В настоящее время еще затруднительно подсчитывать количественный баланс этого элемента, поскольку в нашем распоряжении имеются результаты всего лишь нескольких химических анализов осадков, ассоциирующих с конкрециями. Кроме того, мы не располагаем как результатами бурения на вершинах подводных гор, так и глубокими колонками грунтов из района развития цеолитовых осадков в южной части Тихого океана.

Вторичное обогащение марганцем поверхностных слоев донных океанских осадков, возможно, также обусловлено высокими значениями отношений Mn/Fe, которые определялись в некоторых пелагических глинах. Такое обогащение связано с медленной направленной вверх миграцией марганца из захороненных осадков, пребывающих в стадии диагенеза, когда марганецсодержащие растворы попадают в слабо восстановительную обстановку. Этот процесс ранее был описан в работе Меррея и Ирвина (Murray, Irvine, 1895) и позднее в работе Петтерсона (Petterson, 1945). Последний, однако, не смог найти прямых доказательств существования этого процесса в анализах ряда осадков сравнительно небольших грунтовых колонок, поднятых со дна Атлантического океана экспедицией Корренса. Гольдшмидт (Goldschmidt, 1954) также отмечал важность обсуждаемого процесса.

Полученные за последнее время данные показывают, что в некоторых глубоководноморских седиментационных обстановках миграция марганца действительно имеет место. На рис. 8 показано распределение концентраций Mn, обладающего относительно повышенной способностью к восстановлению, в колонке осадков из Тихого океана. В то же время в колонке не наблюдается заметного увеличения содержаний железа к поверхностным слоям осадка. Иными словами, рассматриваемый процесс не влияет на распре-

деление железа. Интересные факты наблюдались Д. Линн. В осадках из восточной, тропической части Тихого океана она обнаружила темный, обогащенный марганцем слой в верхнем пласте нескольких грунтовых колонок. Мощность таких слоевидных накоплений в колонках осадков увеличивается по мере их удаленности от берегов Центральной Америки (рис. 9); в осадках, залегающих ниже этого слоя, наблюдались признаки, указывающие на восстановительные условия.

В работе Безрукова (1960) приводятся результаты исследования осадков западной части Тихого океана. Автор указывает, что близ поверхности осадков располагается слой с относительно высоким содержанием марганца по сравнению с нижележащими осадками. Мощность этого окисленного слоя в различных участках существенно меняется; можно полагать, что она увеличивается в сторону открытого океана, но длина применявшихся колонок для отбора грунтов оказалась недостаточной, чтобы пробоотборное устройство прошло через всю толщу окисленных осадков. Проведенные Безруковым измерения Eh подтверждают высказанное положение о растворении и направленной вверх миграции марганца из захороненных и находящихся в восстановительных условиях осадков.

Растворением окислов марганца при их захоронении в осадках, находящихся в восстановительных условиях, можно, по крайней мере частично, объяснить те количественные наблюдения, согласно которым марганцевые конкреции значительно чаще встречаются на поверхности осадков, но не погребены в них.

Б. *Малые элементы в конкрециях.* Чтобы объяснить столь резко выраженное концентрирование в конкрециях и в некоторых ассоциирующих с ними осадках таких элементов, как Ni, Co, Cu,

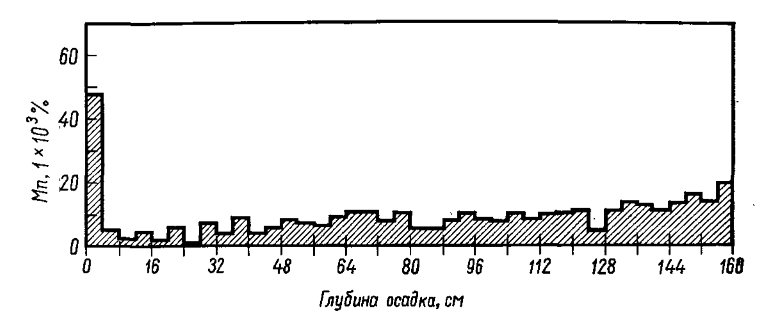


Рис. 8. Распределение марганца, обладающего относительно повышенной способностью к восстановлению (экстрагирован сульфатом гидроксиламина), в колонке осадков из северной части Тихого океана (станция Chub. 8, 10°13,5′ с. ш., 125°25,3′ з. д.).

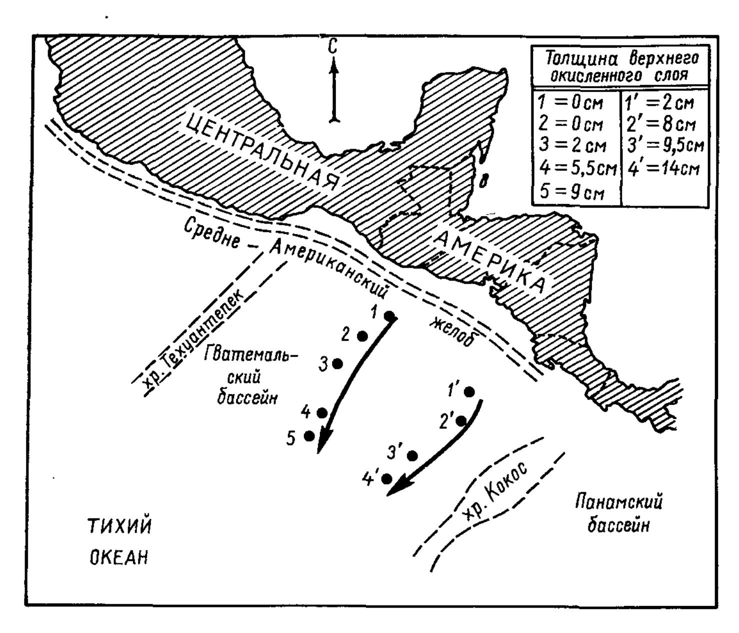


Рис. 9. Схема расположения станций отбора колонок осадков в Тихом океане близ Гватемалы. По мере удаления от берега континента возрастает мощность обогащенного марганцем верхнего слоя колонки (по Линн).

Pb, Zn и ряда редких земель, Голдберг (Goldberg, 1954) высказал мысль, что рассматриваемые элементы адсорбируются из морской воды окислами железа и марганца. Этим автором указывалось, что его гипотеза подтвердится, если наблюдениями будет установлено примерное постоянство отношения поглощающий элемент/ поглощаемый элемент в пелагических глинах и марганцевых конкрециях. По этому вопросу важно отметить следующее:

1. В типичном случае, когда имеется система марганец (поглотитель) — никель (поглощаемый элемент), Голдберг (Goldberg, 1954) показал, что отношение Mn/Ni в пелагических колонках, отобранных Шведской глубоководной экспедицией и проанализированных Ротши (Rotshi, 1952), приблизительно постоянно, что подтверждало его гипотезу. Однако, со своей стороны, Петтерсон (Petterson, 1959) подчеркнул, что Голдберг использовал для расчетов средние величины содержаний Mn и Ni, анализ же отдельных величин Mn и Ni в каждой колонке свидетельствует о значительной изменчивости величины отношения Mn/Ni.

2. Рис. 10 иллюстрирует величину соотношения концентраций Mn и Ni в колонке осадков из северной части Тихого океана (стан-

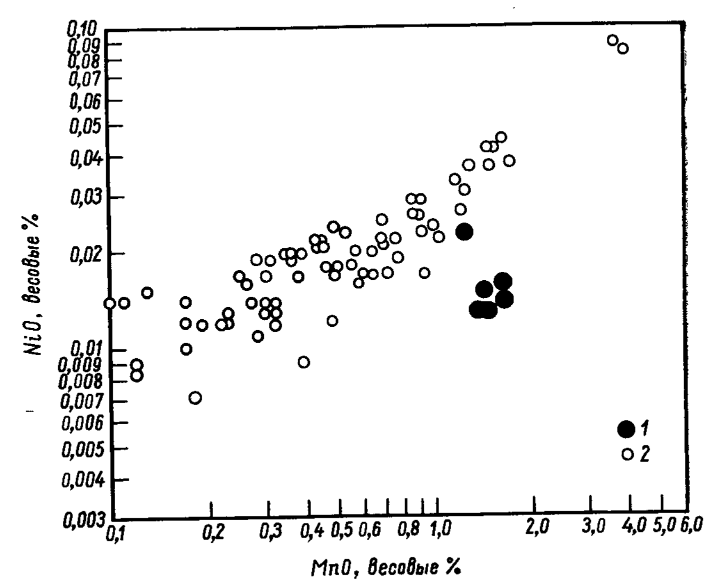


Рис. 10. Соотношения между содержаниями марганца и никеля в колонке осадков со станции Cap. 50 BP, 14°55′ с. ш., 124°12′ з. д. (Revelle et al., 1955).

1 — верхняя часть колонки; *2* — нижняя часть колонки.

ция Cap. 50 BP, из работы Revelle et al., 1955). Эта колонка состоит из двух частей различного состава: верхняя часть сложена преимущественно терригенными минералами, отлагавшимися в обстановке медленной седиментации, в отличие от нее нижняя часть богата цеолитами, смектитами и железо-марганцевыми окислами. Величины отношения Mn/Ni в двух частях колонки существенно отличны. Эти различия косвенно свидетельствуют о том, что если накопление этих двух элементов в осадках верхней части колонки происходило в результате медленного осаждения, то в нижней части колонки этот процесс затушеван наличием близко расположенного нового источника марганца и, возможно, никеля. Петрологический состав осадков нижней части колонки (преимущественно продукты изменения и гиалокластиты) указывает на природу такого источника.

3. В другой колонке из северной части Тихого океана (станция Chinook 2) наблюдаются довольно близкие с предыдущим примером особенности. Нижняя часть колонки длиной 58 *см* представлена темными осадками, состоящими из железо-марганцевых окислов, нонтронита и палагонитового стекла, постепенно переходящими в слой толщиной 3—4 *см*, почти нацело сложенный чистым фил-

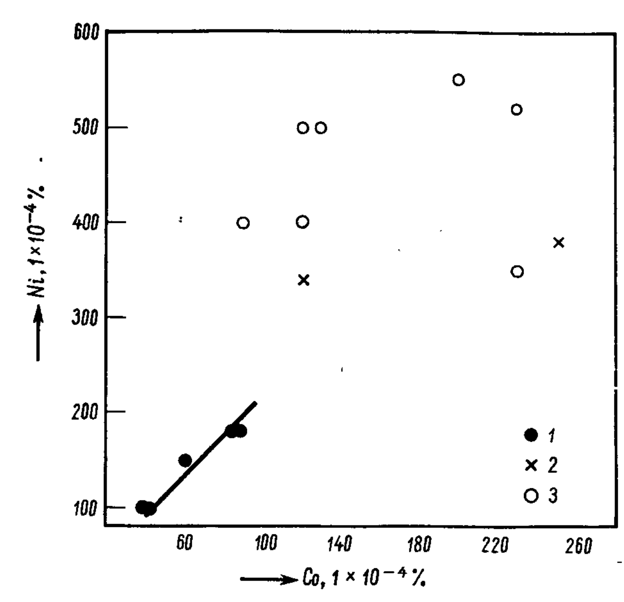


Рис. 11. Соотношения между содержаниями никеля и кобальта в колонке осадков со станции Chinook 2, 35°09′ с. ш., 157°17,5′ з. д. (результаты химических анализов заимствованы из работы Chow, 1958).

1 — верхняя часть колонки; *2* — переходный слой; *3* — нижняя часть колонки.

липситом. Выше этого слоя наблюдается несогласие. Самая верхняя, 25-сантиметровая, часть колонки представлена терригенными минералами: кварцем, полевыми шпатами, слюдами, хлоритами, которые являются распространенными компонентами осадков океана. Химические анализы материала колонки (Chow, 1958) показывают, что в нижней части содержания Fe, Mn, Ni, Co, Pb, Cu во много раз выше по сравнению с осадками, слагающими верхнюю часть колонки. Отношение Ni/Co почти постоянно в образцах из верхней части колонки (отлагавшихся в условиях нормальной, медленной седиментации), но резко варьирует в осадках из нижней части (рис. 11). В последнем случае можно полагать наличие локального вулканического источника. Важно отметить, что гипотеза поглощения элементов становится дискуссионной в тех случаях, когда присутствуют относительно высокие концентрации железо-марганцевых окислов.

4. Если в морской воде отношение Ni/Co равно примерно 7 (Goldberg, 1961), то в марганцевых конкрециях эта величина, несмотря на ее переменный характер, в среднем близка к 1. Такое обогащение кобальтом марганцевых конкреций нелегко объяснить

при помощи процессов медленного осаждения и в особенности, когда окисление Co^{+2} в Co^{+3} при концентрациях этого элемента, типичных для морской воды, термодинамически маловероятно (Goldberg, 1961). В обзорной работе Дэвидсона (Davidson, 1962) приводятся данные о содержаниях Co и Ni в различных типах пород и рудных залежей; автор отмечает, что во всех типах осадков никеля всегда содержится больше, чем кобальта, в то же время отношение Ni/Co достигает либо остается ниже 1 лишь в определенных типах изверженных пород, а также в рудных залежах, происхождение которых непосредственно связано с магматизмом.

5. Наблюдениями установлено, что химический состав конкреций существенно меняется от одного места к другому, в частности величина отношения Mn/Fe/редкие металлы заметно различается в конкрециях, поднятых из различных участков океанского дна. Например, в работе Голдберга (Goldberg, 1961) описаны конкреции, почти исключительно сложенные окислами Mn и практически не содержащие железа, кобальта, никеля, меди и т. п., тогда как в других случаях конкреции содержат до 20% железа. Если принять концепцию Голдберга — Аррениуса, то крайне трудно объяснить, почему в конкрециях, образовавшихся на большом удалении от источника слагающих их компонентов (материков), наблюдаются столь резкие изменения химического состава.

Согласно Меро (Mero, 1962), на площади дна Тихого океана схематически выделяется несколько провинций, причем в каждой из них формируются конкреции близкого состава (рис. 12). Аррениус (Arrhenius, 1963) полагает, что морские планктонные организмы извлекают из морской воды некоторые редкие металлы и, следовательно, после их гибели в определенных участках дна глубоких областей океана образуются накопления этих элементов. Очевидно, что этот процесс имеет чрезвычайно важное значение для понимания некоторых проблем морской геохимии. Однако, говоря о марганцевых конкрециях, крайне маловероятно, чтобы контуры провинций, показанных на рис. 12, соответствовали бы основным биогеографическим границам зон Тихого океана.

Выше уже рассматривались многие факторы, влияющие на процесс образования марганцевых конкреций. Так, во время подводного извержения весьма меняющиеся величины окислительно-восстановительного потенциала и кислотности обусловливают, в частности, разделение железа и марганца. Последнее в зависимости от локальных условий может достигать относительно низких или высоких степеней. При поступлении веществ из одного и того же вулканического источника могут формироваться конкреции, характеризующиеся широким диапазоном отношений слагающих их химических компонентов. Однако в целом конкреции, формирующиеся из одно-

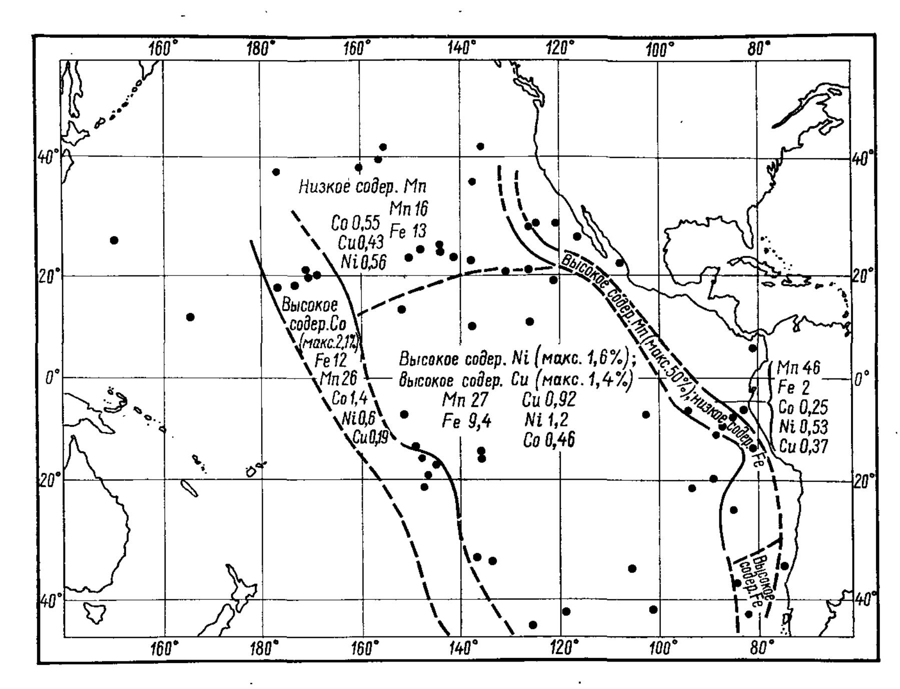


Рис. 12. Региональные изменения химического состава марганцевых конкреций океана. Для каждой провинции показаны средний состав и максимальные концентрации характерных элементов (Arrhenius, 1963).

го и того же магматического источника, должны характеризоваться статистически близким химическим составом. На этой основе можно, очевидно, объяснить направление контуров, показанных на рис. 12. Например, хорошо выраженные границы района, в котором конкреции относительно обогащены марганцем и обеднены железом, тесно следуют направлению гребня Восточно-Тихоокеанского поднятия, которое связано с промежуточным типом вулканизма, в отличие от вулканизма более основного состава, характерного для подавляющей части бассейна Тихого океана (Petterson, Goldberg, 1962). Известно, что для андезитовых магм величина отношения Mn/Fe в среднем значительно выше, чем для более основных магм (Goldschmidt, 1954). Поэтому повышенное содержание марганца в этих лавах, естественно, должно отразиться на составе конкреций. Подобным же образом высокая концентрация кобальта в конкрециях Гавайского района может быть поставлена в связь с наблюдаемым в этом районе типом вулканизма (Mero, 1962). Рассматриваемые конкреции относительно обогащены железом,

а тесная связь Со с Fe является хорошо известным фактом в химии изверженных пород. Но даже допустимая интерпретация карты химического состава конкреций (рис. 12), по существу, не выходит за границу умозрительных заключений. И все же направления контуров регионов на этой карте свидетельствуют скорее в пользу вулканического происхождения конкреций, нежели напротив.

Таким образом, из изложенного следует, что происхождение малых элементов (Ni, Co, Cu, Pb и др.), концентрирующихся в конкрециях, связано, по крайней мере частично, с вулканическими процессами. Интересно, что к выводу о вулканогенном происхождении этих элементов в конкрециях независимо друг от друга пришли Хьюитт, Фляйшер и Конклин (Hewett, Fleischer, Conklin, 1963).

В. *Скорость роста конкреций*. Допущение, что железо-марганцевые окислы, лежащие на дне океана, могут адсорбировать химические компоненты из воды, весьма правдоподобно (Goldberg, 1954). Если же принять вулканическое происхождение конкреций, то в этом случае наиболее вероятно, что они образовались в течение относительно короткого времени; в результате элементы, адсорбируемые из морской воды сформировавшимися конкрециями, должны были бы преимущественно концентрироваться в их поверхностных слоях. В соответствии с этим уместно заметить, что иониум и его производные концентрируются на поверхностных слоях некоторых конкреций. Ряд авторов (Petterson, 1943; Von Buttlar, Houtermans, 1950) использовал данные о содержании радия для подсчета скоростей роста конкреций. В основе их расчетов лежало допущение, что несвязанный Ra постоянно осаждается на конкрециях и что такое накопление происходит вследствие медленного осаждения из морской воды. Однако на предыдущих страницах мы пытались показать, что последнее допущение не состоятельно. В этих случаях скорости, подсчитанные на основе измерений концентраций радия, оказались бы бессмысленными. То же самое можно было бы сказать относительно некоторых данных, приведенных в работах Голдберга и Пициотто (Goldberg, Picciotto, 1955) и Голдберга (Goldberg, 1961), установивших, что отношение Io/Th намного выше на поверхности конкреции «Горизонт», чем непосредственно под ней, и подсчитавших на этом основании скорость роста.

Следует отметить, что скорости роста конкреций, подсчитанные рассмотренными выше методами, являются совершенно невероятными, что можно показать на ряде независимых примеров. Так, Голдбергом (Goldberg, 1961) подсчитано, что средняя скорость роста конкреции «Горизонт» составляет менее 0,01 *м* в 1000 лет. Но поскольку ассоциирующие с этой конкрецией осадки отлагались со скоростью определенно выше чем 1 *мм* за 1000 лет, то из такого соотношения скоростей вытекает, что эта конкреция должна была бы очень скоро оказаться погребенной и, таким образом, лишиться возможности расти далее. Подобные соотношения справедливы для большинства железо-марганцевых конкреций Тихого океана. Не удивительно, что Менард и Шипек (Menard, Shipek, 1958), рассматривая грандиозные накопления конкреций на дне юго-западной части Тихого океана со столь предположительно низкими скоростями роста по сравнению с темпами накопления ассоциирующих с ними осадков, назвали такие соотношения скоростей загадочными. Для того чтобы преодолеть это очевидное затруднение, Менард (Menard, 1964) вынужден был привлечь деятельность донных организмов, которые непрерывно передвигали бы конкреции, поддерживая их на поверхности осадков. Но если учесть размеры некоторых из этих конкреций, то становится ясным, что в рассматриваемой гипотезе, видимо, переоценены физические возможности донных организмов.

Если же принять несколько более высокие скорости роста конкреций, в частности скорости, вычисленные из данных Петтерсона (Petterson, 1943) или по материалам, помещенным в работе фон Буттлара и Хутерманса (Von Buttlar, Houtermans, 1950), то появляются другие трудности. Например, Дитц (Dietz, 1955) установил, что породы вершин некоторых подводных гор центральных районов Тихого океана, свободных от седиментации с мелового периода, покрыты лишь корками окислов марганца, максимальная толщина которых достигает нескольких сантиметров. Если допустить, что скорость нарастания марганцевых окислов составляет величину порядка 1 *мм* за 1000 лет, то при таких темпах эти горы должны были бы покрыться 100-метровым слоем подобных окислов.

Г. *Масштабы развития подводного вулканизма, необходимые для объяснения формирования конкреций в Тихом океане*. Скудность имеющихся на сегодня количественных данных не позволяет с надлежащей уверенностью оценить то количество лавы, которое оказалось необходимым для объяснения формирования залежей марганцевых конкреций в различных областях океанского дна. И тем не менее даже грубо ориентировочный подсчет показывает, что из базальтового потока толщиной 1 *м* при плотности 2,9 и содержаний марганца 0,1% могло бы выделиться 290 *г* марганца на 1 $м^2$ океанского дна. При этом допускается, что лишь 10% марганца выщелачивается из лавы и концентрируется на дне. Приведенные цифры показывают, что даже относительно небольшие подводные вулканические извержения мафического состава поставляют в океан достаточные количества марганца для объяснения

наблюдаемых больших концентраций MnO_2 в глубоких океанских впадинах (Mero, 1962; Скорнякова, 1960).

Тихий океан богат доказательствами весьма широкого подводного вулканизма. Продукты изменения палагонитов покрывают огромные площади океанского дна (Bonatti, 1963). Подводные горы и гайоты являются распространенными формами подводного рельефа, а обнажения вулканических пород либо их глыбы повсеместно встречаются на дне океана (Menard, 1960). В осадках некоторых областей океана широким развитием пользуются минералы, образовавшиеся в результате локальных вулканических процессов. Поэтому не следует недооценивать значения подводного вулканизма даже при несколько умозрительных расчетах геохимического баланса в бассейне Тихого океана; это особенно справедливо по отношению к марганцу, значительно более распространенному в пелагических осадках (красных глинах), нежели в изверженных либо в осадочных породах (Kuenen, 1950).

ВЫВОДЫ

Изложенное выше позволяет сделать следующие выводы:

А. Освобождение марганца вследствие выветривания пород суши, рассеивание этого элемента в океанских водах и медленное его осаждение на дно, по мнению ряда авторов, являются важнейшими процессами химии моря. Однако подобный механизм не играет главной роли при формировании марганцевых конкреций.

Б. Наряду с континентальным выветриванием подводный вулканизм является другим основным источником поступления марганца в осадки Тихого океана; железо-марганцевые конкреции глубинных областей океана, очевидно, теснейшим образом связаны с источниками такого рода.

В. Для марганца характерна общая тенденция к его концентрированию в верхних слоях колонок глубоководных осадков; поэтому было бы ошибочным экстраполировать результаты исследований приповерхностных образцов на глубоко захороненные слои.

В свете изложенного следует критически пересмотреть выводы из геохимических расчетов, сделанных Голдбергом и Аррениусом (Goldberg, Arrhenius, 1958), в отношении марганца и связанных с ним элементов.

ЛИТЕРАТУРА

Aguirre Luis, Mehech Sonia, 1964. Stratigraphy and mineralogy of the manganese sedimentary deposits of Coquimbo Province, Chile, «Econ. Geology», 59, p. 428—442.

Arrhenius Gustaf, 1963. Pelagic Sediments. См. E. Goldberg, M. Hill, C. Iselin, W. Munk, The sea, ideas and observations, New York, Interscience Publishers, p. 655—727.

Berrit G. R., Rotschi H., 1956. Chemical analyses of cores from the central and west equatorial Pacific, Swedish Deep-Sea Exped., 1947—1948. Rept., 6, fasc. 2, p. 51—58.

Bezrukov P. L., 1960. Sedimentation in the north-western part of the Pacific Ocean, Internat. Geol. Cong., 21st Copenhagen, 1960, Repts., pt. 10, p. 39—49.

Bonatti E., 1963. Zeolites in the Pacific pelagic sediments, New York Acad. Sci. Trans., 25, № 8, p. 938—948.

Buser W., 1959. The nature of the iron and manganese compounds in manganese nodules, Internat. Oceanog. Cong., 1st, New York 1959, «Publ. Am. Assoc. Adv. Sci.», p. 962—964.

Buser W., Grütter A., 1956. Über die Natur der Manganknollen, «Schweiz Mineralog. Petrog. Mitt.», 36, S. 49—62.

Buttlar H., Houtermans F. G., 1950. Photographische Bestimmung der Aktivitatverteilung in einer Manganknolle der Tiefsee, «Naturwissenschaften», 37, S. 1—4.

Carsola A. J., Dietz R. S., 1952. Submarine geology of two flattopped northeast Pacific seamounts, «Am. Jour. Sci.», 250, p. 481—497.

Chow T. J., 1958. Lead isotopes in sea water and marine sediments, «Jour. Marine Research», 17, p. 120—127.

Clarke F. W., 1924. The data of Geochemistry (ed. 5), «U.S. Geol. Survey Bull.», 770.

Correns C. W., 1941. Beiträge zur Geochemie des Eisens und Mangans, «Akad. Wiss. Göttingen, Math-Phys. Kl. Nac.», 5, S. 219—230.

Davidson C. F., 1962. On the cobalt: nickel ratio in ore deposits, «Mining Mag.», 106, p. 78—85.

Dietz R. S., 1955. Manganese deposits on the northeast Pacific sea floor, «Calif. Jour. Mines and Geology», 51, p. 209—220.

Dorff F., 1935. Biologie des Eisens-und Mangankreislaufes, Berlin, Verlags Gesell. für Ackerbau.

Emery K. O., Shepard F. P., 1945. Lithology of the sea floor off Southern California, «Geol. Soc. America Bull.», 56, p. 431—477.

Goldberg E. D., 1954. Marine geochemistry, pt. 1 — Chemical scavengers of the sea, «Jour. Geology», 62, p. 249—265.

Goldberg E. D., 1961. Chemistry in the oceans. См. M. Sears (Editor), Oceanography, «Publ. Am. Assoc. Adv. Sci.», 67, p. 583—597.
[Имеется русский перевод: «Океанография», сб. статей под ред. М. Сирс, изд-во «Прогресс», М., 1965].

Goldberg E. D., Arrhenius Gustaf, 1958. Chemistry of Pacific pelagic sediments, «Geochim. et Cosmochim. Acta», 13, p. 153—212.

Goldberg E. D., Picciotto E. E., 1955. Thorium determinations in manganese nodules, «Science», 121, p. 613, 614.

Goldschmidt V. M., 1954. Geochemistry, Oxford, Clarendon Press.

Graham J. W., 1959. Metabolically induced precipitation of trace elements from sea water, «Science», 129, p. 1428, 1429.

Hamilton E. L., 1956. Sunken islands of the mid-Pacific mountains, «Geol. Soc. America Mem.», 64.

Hewett D. F., Fleischer Michael, Conklin Nancy, 1963. Deposits of the manganese oxides (supplement), «Econ. Geology», 58, p. 1—49.

Hutchinson G. E., 1947. The problems of oceanic geochemistry, «Ecology Mon.», 17, p. 299—315.

Krauskopf K. B., 1956. Separation of manganese from iron in the formation of manganese deposits in volcanic association, Internat. Geol. Cong. 20th, Mexico 1956, Rept., p. 119—131.

Krauskopf K. B., 1957. Separation of manganese from iron in sedimentary processes, «Geochim. et Cosmochim. Acta», 12, p. 61—84.

Kuenen P. H., 1950. Marine Geology, New York, John Wiley and Sons.

Landergren Sture, 1954. On the geochemistry of the north Atlantic sediment core No. 238, Swedish Deep-Sea Exped., 1947—1948, Rept., 7, fasc. 2, p. 123—148.

Lynn D. C., 1964. Sediments from the Guatemala Basin, Ph. D. thesis, Univ. California, San Diego, California.

Mathews D. H., 1961. Lavas from an abyssal hill on the floor of North Atlantic Ocean, «Nature», 190, № 4771, p. 158, 159.

Menard H. W., 1960. Consolidated slab on the floor of the eastern Pacific, «Deep-Sea Research», 7, p. 35—41.

Menard H. W., 1964. Marine Geology of the Pacific, New York, McGraw-Hill Co.

Menard H. W., Dietz R. S., 1951. Submarine geology of the Gulf of Alaska, «Geol. Soc. America Bull.», 62, p. 1263—1285.

Menard H. W., Shipek C. J., 1958. Surface concentrations of manganese nodules, «Nature», 182, p. 1156—1158.

Mero J. L., 1962. Ocean-floor manganese nodules, «Econ. Geology», 57, p. 747—767.

Molengraaff G., 1920. On manganese nodules in Mesozoic deep-sea deposits of Dutch Timor, «Royal Acad. Sci. Amsterdam, Proc.», 23, № 7, p. 997—1012.

Murray J., Irvine R., 1895. On the manganese oxide and manganese nodules in marine deposits, «Roy. Soc. Edinburgh Trans.», 37, p. 721—742.

Murray J., Renard A. F., 1891. Deep-Sea deposits, Challenger Exped. Rept., London.

Nayudu Y. R., 1962a. A new hypothesis for origin of guyots and seamount terraces. См. G. A. MacDonald, Kuno Hisachi (Editors), The Crust of the Pacific Basin, «Geophys. Mon.», № 6, p. 171—180.

Nayudu Y. R., 1962b. Submarine eruption of basalts and the problems of palagonitization, Internat. Symposium on Volcanology, Japan, Abs., p. 49.

Nayudu Y. R., 1964. Palagonite tuffs (hyaloclastites) and the products of post-eruptive processes, Internat. Assoc. Volcanology Sumposium, (I.U.G.G.) XIII Gen. Assembly, Berkeley, California, 1963, «Bull. Volcanol.», 25.

Park C. F., 1942. Manganese deposits of Cuba, «U.S. Geol. Survey Bull.», 935B, p. 75—97.

Park C. F., 1946. The spilite and manganese problems of the Olympic Peninsula, Washington, «Am. Jour. Sci.», 244, p. 305—323.

Peacock M. A., 1926. The petrology of Iceland (Tyrrel and Peacock), pt. 1 — The basic tuffs, «Roy. Soc. Edinburgh Trans.», 55, p. 51—76.

Peterson M. N., Goldberg E. D., 1962. Feldspar distribution in South Pacific pelagic sediments, «Jour. Geophys. Research», 67, p. 3477—3492.

Pettersson H., 1943. Manganese nodules and the chronology of the ocean floor, «Goteborg Oceanog. Inst. Medd.», 2B, № 5, p. 1—39.

Pettersson H., 1945. Iron and manganese on the ocean floor, «Goteborg Oceanog. Inst. Medd.», 3B, № 7, p. 1—37.

Pettersson H., 1959. Manganese and nickel on the ocean floor, «Geochim. et Cosmochim. Acta», 17, p. 209—213.

Revelle R. R. D., Bramlette M. N., Arrhenius Gustaf, Goldberg E. O., 1955. Pelagic sediments of the Pacific. См. Arie Poldervaart (Editor), Crust of the Earth — a symposium, «Geol. Soc. America Spec. Paper», 62, p. 221—235.

Rittman Alfred, 1962. Volcanoes and their activity, New York, John Wiley and Sons.

Rotschi H., 1952. Study of the iron, manganese and nickel contents of some deep-sea cores, «Centre Recherche Oceanog. Cahiers», № 4, p. 2—22.

Скорнякова Н. С., 1960. Марганцовые конкреции в осадках северо-восточной части Тихого океана, «Докл. АН СССР», 130, № 3, стр. 653—656.

Taliaferro N. L., Hundson F. S., 1943. Genesis of the manganese deposits of the coast ranges of California, «Calif. Div. Mines Bull.», 125, p. 217—275.

Wurm Adolf, 1953. Über Manganerzvorkommen in den Anden Sudamerikas, «Neues Jahrb. Geologie u. Paläontologie Abh.», 96, S. 173—179.

Yoshimura Toyofumi, 1953. Types of manganese deposits of Japan, «Pacific Sci. Cong., 7th, New Zealand, Proc.», 2, p. 215—217.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ МАРГАНЦЕВЫХ МИНЕРАЛОВ ОКЕАНА

Дж. Аррениус, Дж. Меро, Я. Коркиш [1]

Приводятся критерии, позволяющие различать железо-марганцевые окисные минералы, образовавшиеся из компонентов, поступивших в морскую воду вследствие подводного вулканизма, от минералов, медленно формировавшихся из разбавленных растворов континентального происхождения. Рассматриваются одновременные поступления тория в океан из подводных вулканов и его отличие от континентального тория, поступающего в океан в материковом стоке.

Со времени открытия Мерреем и его сотрудниками (Murray, Renard, 1891) широкого распространения марганцевых окисных конкреций на дне океана вопросы их происхождения продолжают широко дискутироваться среди ученых. Одни авторы полагают, что подводный вулканизм является основным источником марганца, другие указывают на сокращение количеств марганца в континентальных и эпиконтинентальных осадках, которое, по их мнению, приводит к почти полному переносу этого элемента на дно океана. Анализу различных точек зрения по этой проблеме посвящена работа Бонатти и Нейаду (Bonatti, Nayudu, 1965). Обзор современного состояния знаний о строении и составе окисных марганцевых агрегатов изложен в статье Аррениуса (Arrhenius, 1963).

Бонатти и Нейаду приводят в своей работе прямые и весьма обстоятельные данные, свидетельствующие о вулканическом происхождении главных компонентов конкреций. Тем не менее очевидность переноса марганца с континентальных шельфов в глубокие зоны океана (Goldberg, Arrhenius, 1958; Kuenen, 1950) не оставляет никаких сомнений. Поэтому следует признать, что оба этих процесса участвуют в накоплении марганца, который формирует окисные минералы на дно океана (Скорнякова, Андрущенко, Фомина, 1962). При таком положении дел крайне интересно найти критерии, позволяющие различать марганцевые окислы, обязанные своим происхождением подводным извержениям, от окисных минералов, сложенных преимущественно марганцем континентального происхождения. Многочисленные анализы марганцевых, преимущественно тихоокеанских, конкреций (Скорнякова, Андрущенко, Фомина, 1962; Mero, 1962) можно принять в качестве основы для решения поставленных задач.

[1] G. Arrhenius, J. Mero, J. Korkisch, Origin of Oceanic Manganese Minerals, «Science», 144, № 3615, 10 April 1964, p. 170—173.

Из наблюдений над образцами стекол, реагирующих с морской водой, с очевидностью следует, что значительные количества ионов переходных элементов в их низших валентных состояниях поступают в морскую воду при подводных вулканических извержениях. Многие из этих ионов, в том числе ионы железа и марганца, неустойчивы в морской воде при свойственном ей содержании кислорода. Поэтому можно ожидать, что произойдет их последовательное осаждение близ очагов вулканической или гидротермальной деятельности. Подробное обсуждение этих реакций приводится в работе Бострёма (Boström, в рукописи). Поступающий с континента растворенный марганец, равно как и марганец, оставшийся в растворе после окисления и гидролиза основной массы продуктов вулканического извержения, будет находиться преимущественно в форме незаряженных гидроокисных разностей, образующих исключительно разбавленный раствор (Sillen, 1961). Голдбергом (Goldberg, 1958) измерено, что в морской воде концентрация марганца, присутствующего в виде частиц, проходящих через фильтр с диаметром отверстия 0,5 μ, составляет величину порядка 4×10^{-8} *моль/л*. Как указывает Бострём (Boström, в рукописи), наиболее важным фактором, контролирующим скорость окисления после вулканического извержения на дне глубоких частей океана, является поступление растворенного кислорода. Так как обычная концентрация кислорода в морской воде довольно мала (в качестве характерной величины можно принять $1,3 \times 10^{-4}$ *моль/л*), то для окисления 1 моля двухвалентного марганца в четырехвалентную форму потребуется эквивалентное количество, равное примерно 4000 *л* морской воды. Бузер и Грюттер (Buser, Grütter, 1956) нашли, что твердая фаза, образующаяся при изначально низких значениях окислительно-восстановительного потенциала, представлена смешанно-слойной структурой (по-видимому, неустойчивой), состоящей из чередующихся слоев MnO_2 и $Mn(OH)_2$. Эта структура отличается значительной неупорядоченностью, в результате имеет место некоторое снижение требований по отношению к стерическим характеристикам замещающих ионов. Иными словами, во время быстрого осаждения из вулканогенных растворов происходит захват больших количеств ионов металлов, широко различающихся по величине и лигандно-полевым характеристикам.

Однослойная структура MnO_2 образует устойчивую фазу при высоких значениях окислительно-восстановительного потенциала среды, это происходит в поздние стадии процесса окисления, когда

концентрации реагирующих катионов металлов малы по сравнению с концентрацией растворенного кислорода. Очевидно, что такие высокие отношения содержаний кислорода к концентрациям реагирующих катионов будут существовать при высаживании либо марганцевых соединений, разбавляющихся в ходе длительного осаждения, либо марганцевых комплексов, изначально поступивших в океан в резко разбавленном состоянии (континентальный сток), включая вынос растворенного марганца с континентов. Образующиеся в результате этих процессов высокоокисленные фазовые типы MnO_2 залегают на дне океана, в них обычно наблюдается относительно высокая степень упорядоченности составляющих молекулярных слоев в отличие от смешанно-слойных структур Mn(II) — Mn(IV). Беспорядочное соединение с широким набором посторонних ионов весьма характерное явление для таких быстро осаждающихся неупорядоченных структур со смешанным ионным зарядом. Напротив, оно не отмечается в высокоупорядоченных агрегатах MnO_2 и FeOOH, кристаллизация которых, по всей вероятности, протекала весьма медленно. Имеются серьезные основания полагать, что такой медленный рост происходил при осаждении из раствора. Однако не следует исключать также возможность вторичного окисления и перекристаллизации смешанно-слойных структур в течение длительного времени. Поэтому в настоящее время заключение о происхождении и характере осаждения рассматриваемых соединений, основанное лишь на специфике кристаллической структуры минерала, может оказаться преждевременным. Однако другие катионы, входящие в состав Mn(II)-слоев смешанной структуры, но не слагающие кристаллы MnO_2, могут сыграть роль памяти, запечатлевшей изначальные окислительно-восстановительные условия времени осаждения. Следует ожидать, что среди переходных 3*d*-элементов кобальт окажется наиболее совершенным индикатором такого рода, менее подходящими для этих целей являются хром, железо, никель и медь в связи с их количественными соотношениями, природой растворенных разновидностей и их поведением в изверженных системах. Более подробный анализ лимитирующих условий содержится в работе Аррениуса и Бонатти (Arrhenius, Bonatti, 1964). В морской воде кобальт, по-видимому, находится в двухвалентной форме. В таком виде он остается устойчивым до тех значений окислительно-восстановительного потенциала, при которых происходит окисление Mn (II) (Sillen, 1961; Arrhenius, Bonatti, 1964; Goldberg, 1961). Можно полагать, что Co (II) входит, замещая Mn (II), в состав смешанно-слойных минералов, что указывает на низкие значения окислительно-восстановительного потенциала во время их формирования. И действительно, большие количества кобальта в окисной марганцевой фазе встречаются в конкрециях с общим высоким содержанием кобальта (табл. 1) (Arrhenius, Bonatti, 1964).

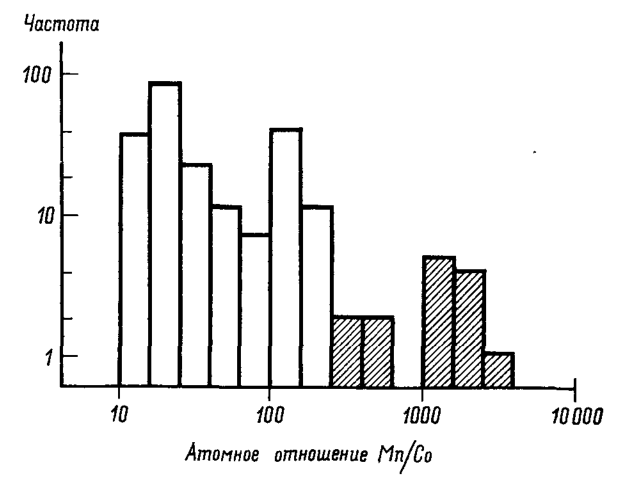


Рис. 1. Распределение частот отношений Mn/Co в марганцевых конкрециях Тихого океана. Вся совокупность конкреций подразделяется на высоко- и низкокобальтовую группы, условная граница между которыми приводится по значению атомного отношения Mn/Co = 300.

Напротив, отсутствие кобальта и двухвалентного марганца в минеральной структуре марганцевого окисла указывает на высо-

Таблица 1

Содержания тория[1]) и кобальта[2]) в валовых агрегатах марганцевых конкреций из различных участков океана. Состав отдельных фаз, слагающих эти агрегаты, рассматривается в работах Аррениуса (Arrhenius, 1963) и Аррениуса и Бонатти (Arrhenius, Bonatti, 1964)

Станция	Широта	Долгота	Содержание элемента, $1 \cdot 10^{-4}$ весовые %	
			Th	Co
DWBD 4	17°20′ ю	146°30′ з	84	9100
DWHD 72	25°31′ ю	85°14′ з	58	4400
Alb. 4713	9°57′ с	137°47′ з	75	1100
Alb. 4711	7°48′ ю	94°06′ з	17	295
Alb. 4721	8°08′ ю	104°11′ з	5	520
Alb. 2	28°23′ с	126°57′ з	9	60

[1]) Колориметрическое определение после отделения методом ионного обмена (Korkisch, Arrhenius, в печати).

[2]) Оптическое спектрометрическое определение (выполнено Чодосом и Годжином) из аликвотной части образца, взятого для определения тория.

кую степень окисления марганца во время осаждения, что, по всей видимости, связано с медленным осаждением из весьма разбавленного раствора с обычным (как упоминалось выше) содержанием кислорода. Нарушения в подобном процессе распределения, обусловленные региональными изменениями содержаний кобальта в исходных породах, сводятся к минимуму вследствие равномерного разделения кобальта между кислыми и основными породами. Последнее обстоятельство резко отличает кобальт среди других $3d$-элементов.

Таблица 2

Торий в минералах замещения по морскому скелетному апатиту и в фосфатизированных остатках растительной ткани

Образец	Th, $1\cdot10^{-4}$, весовые %
Рыбные остатки из пелагических осадков (экваториальная часть Тихого океана) [1,2]	92
Рыбные остатки из пелагических осадков (побережье Мексики)	73
Рыбные остатки из пелагических осадков (экваториальная часть Тихого океана) [1]	30
Рыбные остатки из пелагических осадков; формация Модело, третичные отложения; относительно быстро накапливающиеся мелководные осадки (Калифорния) [1,2]	24
Зуб акулы; мезозойские отложения (Колорадо)	847
Фосфатизированная кора дерева (Средне-Американский желоб)	225
Изверженная порода, среднее содержание [3]	12

[1]) В работе Аррениуса и Бонатти (Arrhenius, Bonatti, 1964) рассматривается значение распространения редкоземельных элементов в этих образцах.

[2]) Химический состав этих образцов и, в частности, величины содержаний в них тория обсуждаются в работе Аррениуса (Arrhenius, 1963).

[3]) Приводится в целях сравнения (Goldschmidt, 1954).

В связи с этими особенностями кобальта крайне интересно выяснить его частотное и площадное распределение в марганцевых окисных минералах. Для Тихого океана имеется значительное число анализов окисных марганцевых конкреций, отобранных со значительных площадей его акватории. Рис. 1 иллюстрирует распределение частот атомных отношений Mn/Co в серии железомарганцевых конкреций из Тихого океана. Условная граница между

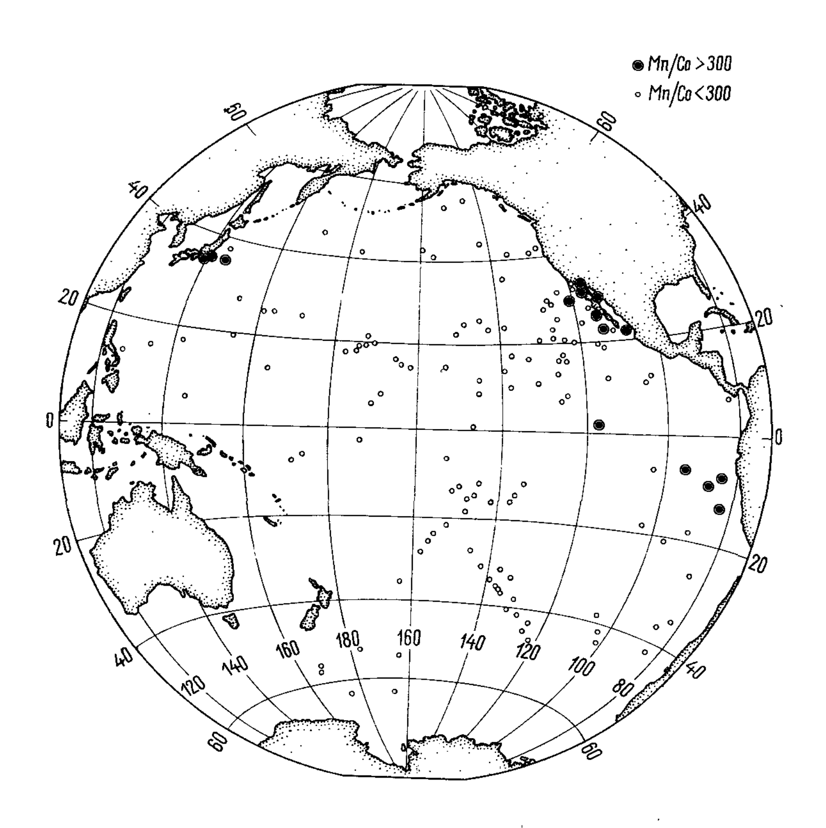


Рис. 2. Пространственное распределение атомных отношений Mn/Co в тихоокеанских марганцевых конкрециях.

Конкреции с низким содержанием кобальта, очевидно, формировались в результате медленной кристаллизации разбавленных марганецсодержащих растворов. Напротив, структура, состав и ассоциация с разложенными вулканическими продуктами, характерные для конкреций с высоким содержанием кобальта, позволяют считать, что образование таких конкреций происходило в процессе их быстрого осаждения из вулканогенных растворов, поступающих в морскую воду, частично обедненную кислородом.

высокими и низкими значениями этих отношений проводится по частоте распределения с отношением 300 атомов Mn на 1 атом Co. На рис. 2 показано площадное распределение высоких и низких величин отношений в пределах Тихого океана. Если исключить образцы, тяготеющие к зоне экватора, то окажется, что высокие отношения Mn/Co распространены по периферии океана. Однако имеющийся фактический материал позволяет считать, что подавляющая масса марганцевых конкреций центральных частей Тихо-

океанского бассейна образовалась в результате быстрого осаждения из нестойких растворов двухвалентного марганца, отличающихся относительно коротким временем существования. При этом следует отметить, что основные количества двухвалентного иона марганца поступали в океан главным образом вследствие подводного вулканизма. Допускается также, что основная часть марганца, связанного с континентальным выветриванием, осаждалась в четырехвалентной форме вблизи материков.

Значительный интерес с точки зрения радиохимии представляют эмпирические наблюдения над распределением концентраций тория в тех железо-марганцевых конкрециях, которые, по всей видимости, имеют вулканическое происхождение. В отличие от последних, отмечается существенная обедненность этим элементом тех окисных минеральных накоплений, которые, как полагают, имеют континентальное происхождение (табл. 1). Изучение такого распределения показывает, что торий, а по другим данным (Arrhenius, не опубликовано) и уран, частично поставляется в океан в результате подводных извержений. Основная часть вулканогенного тория концентрируется в первичных цеолитах (гармотом), формирующихся в ранние стадии взаимодействия лавы с морской водой (Arrhenius, 1963; Picciotto, 1961). Однако значительная доля тория, по всей видимости, не осаждается тотчас же после извержения, а несколько позднее входит в состав железистых и в меньшей мере марганцевых окисных минералов, образующихся в результате постепенного поступления кислорода к вулканогенному реакционному раствору (Arrhenius, 1963). Подвижность тория может быть понята при рассмотрении изученного Хитаненом (Hietanen, 1954) механизма гидролиза, включая постепенную полимеризацию Th (O, OH) Th, связанных в цепочечные ионные комплексы, стабильность которых понижается с возрастанием числа связей.

Из рассмотрения данных табл. 1 вытекает, что торий, как и кобальт, преимущественно выносится из структур медленно осаждающихся гидроокислов железа и марганца. Поэтому можно предположить, что те соединения тория, которые поступают в растворенном виде в океан вследствие выветривания континентальных пород, будут входить в состав других медленно формирующихся кристаллических фаз, структура которых благоприятна для вхождения в нее этого элемента. Весьма вероятно, что наиболее важными с точки зрения процессов поглощения тория являются редкоземельные фосфаты, которые образуют аутигенные выделения по растворяющемуся микрокристаллическому апатиту на дне океана (Arrhenius, 1963; Arrhenius, Bonatti, 1964; Arrhenius, Bramlette, Picciotto, 1957). Как правило, в таких выделениях накапливаются значительные количества тория (табл. 2).

ЛИТЕРАТУРА

Arrhenius G., 1963. См. M. Hill (Editor), The Sea, vol. 3, Interscience, New York, p. 663.

Arrhenius G., Bonatti E., 1965. Neptunism and vulcanism in the ocean. См. F. Koczy, M. Sears (Editors), Progress in Oceanography (Pettersson volume), Pergamon, New York.

Arrhenius G., Bramlette M., Picciotto E., 1957. «Nature», vol. 180, p. 85.

Arrhenius G. et al. Статья подготавливается к печати.

Bonatti E., Nayudu Y. R., 1965. The Origin of Manganese Nodules on the Ocean Floor, «American Journal of Science», 263, January 1965, p. 17—39. [См. предыдущую статью в этой книге. — *Ред.*]

Boström K., Geochemical aspects of submarine vulcanism (подготавливается к печати).

Buser W., Grutter A., 1956. «Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.», vol. 36, p. 49.

Goldberg E. D., 1958. «J. Chem. Educ.», vol. 35, p. 116.

Goldberg E. D., 1961. Chemistry in the oceans. См. M. Sears (Editor), Oceanography, «Publ. Am. Assoc. Advan. Sci.», 67. [Имеется русский перевод «Океанография», сб. статей под ред. М. Сирс, изд-во «Прогресс», М., 1965.]

Goldberg E. D., Arrhenius G., 1958. «Geochim. et Cosmochim. Acta», vol. 13, p. 153.

Goldschmid V. M., 1954. Cheochemistry. Claredon Press, Oxford.

Hietanen S., 1954. «Acta Chem. Scand.», vol. 8, p. 1626.

Korkisch J., Arrhenius G., «Anal. Chem.» (в печати).

Kuenen P. H., 1950. Marine Geology, Wiley, New York.

Mero J. L., 1962. «Econom. Geology», vol. 57, p. 747; The Mineral Resources of the Sea, Elservier Amsterdam (в печати).

Murray J., Renard A. F., 1891. Deep-sea deposits: Report of Challenger Expedition, London.

Picciotto E., 1961. Radioactive elements and deep sea sediments. M. Sears (Editor), Oceanography, «Publ. Am. Assoc. Advan. Sci.», 67.

Sillén L. G., 1961. The physical chemistry of sea water. См. M. Sears, (Editor), Oceanography, «Publ. Am. Assoc. Advan. Sci.», 67.

Скорнякова Н. С., Андрущенко П. Ф., Фомина Л. С., 1962. Химический состав железо-марганцевых конкреций Тихого океана, «Океанология», 2, стр. 264—277.

ИЗУЧЕНИЕ ГЕОГРАФИЧЕСКОГО И ВЕРТИКАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МОРСКОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ НЕЙТРОННОГО АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Дональд Ф. Шутц, Карл К. Турекьян [1]

Авторами разработаны методы определения 18 рассеянных элементов в морской воде методом нейтронного активационного анализа. Наиболее совершенными являются методы определения золота, селена, сурьмы, серебра, кобальта и никеля, дающие представление о распределении этих элементов в Мировом океане. Поскольку золото, селен и сурьма распределяются более равномерно, чем серебро, кобальт и никель, полученные данные позволяют сделать довольно ограниченные выводы о важнейших процессах их поступления и удаления из Мирового океана. Напротив, наблюдаемые вариации для серебра, кобальта и никеля дают возможность оценить различные факторы, влияющие на концентрации этих элементов в океане.

Несмотря на то что в северную часть Атлантики, находящуюся севернее 10° ю. ш., поступает 60% всего растворенного материала, выносимого реками, содержание серебра, кобальта и никеля в этих районах ниже, чем в других частях Мирового океана. Это значит, что континентальный сток не играет важной роли в балансе рассматриваемых элементов для глубоководных областей океана.

Относительно большие концентрации кобальта и никеля обнаружены в водах центральной части Тихого океана, где в марганцевых конкрециях отмечаются высокие величины отношений Co/Mn и Ni/Mn. Имеющиеся данные о вулканическом происхождении материала конкреций этих областей позволяют считать, что никель и кобальт в покрывающих толщах воды также вулканогенны. Однако доказательства аналогичного происхождения серебра отсутствуют.

Невыветрелый материал пород, поставляемый непосредственно в океан ледниками Антарктики, существенно влияет, по всей видимости, на баланс кремнезема в океане и частично сказывается на балансе ряда рассеянных элементов, включая кобальт и никель. Однако имеющихся данных недостаточно для однозначной их интерпретации.

[1] Donald F. Schutz, Karl K. Turekian, The investigation of the geographical and vertical distribution of several trace elements in sea water using neutron activation analysis, «Geochimica et Cosmochimica Acta», 1965, vol. 29, p. 259—313.

Отмечаемые в проливе Лонг-Айленд относительно низкие концентрации кобальта и никеля по сравнению с Северной Атлантикой указывают на удаление этих элементов из морской воды близ берегов. В глубоководных участках моря бóльшая часть кобальта и никеля удаляется из морской воды в результате соосаждения с двуокисью марганца; однако для серебра единого механизма удаления не установлено.

В областях высокой органической продуктивности наблюдается возрастание концентраций серебра, кобальта и никеля с глубиной, что свидетельствует об изменении концентраций рассеянных элементов вследствие органических реакций. В областях, где восходящие течения встречаются с нисходящим движением органического материала, создаются условия для формирования относительно повышенных устойчивых концентраций рассматриваемых элементов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МОРСКОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ НЕЙТРОННОГО АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Введение

Вода Мирового океана почти повсеместно отличается постоянством соотношений основных компонентов; в связи с этим изменение солености давно используется для идентификации водных масс. Однако изменение концентраций рассеянных элементов не зависит от вариаций солености, поскольку в процессах поступления и удаления участвует большая часть рассматриваемых элементов. Познание процессов геохимии моря, связанных с этими элементами, зависит от точности определений их малых количеств, присутствующих в морской воде.

Нейтронный активационный анализ является высокочувствительным методом, позволяющим определять большое число элементов. В последнее время этот метод использовался для выявления ряда элементов в морской воде (Fukai, Meinke, 1959). Настоящая работа была начата в связи с исследовательской программой, согласно которой намечалось определение возможно наибольшего числа рассеянных элементов в отдельном аликвотном объеме морской воды при определенных радиохимических условиях системы. Результатом этих работ явилась разработка более специализированных программ исследований, в которых основное внимание уделялось определению сравнительно ограниченного числа элементов при весьма широком отборе проб воды Мирового океана.

Методика отбора проб

Методика отбора проб частично была описана ранее в работе Болтера, Турекьяна и Шутца (Bolter, Turekian, Schutz, 1964). Пробы воды отбирались совместно с Ламонтской геологической обсерваторией во время двух рейсов экспедиционного судна «Вема» в 1961 и 1962 гг. Глубинные пробы воды отбирались преимущественно при помощи 50-галонного цилиндрического батометра с эпоксидным покрытием (Gerard, Ewing, 1961), по программе отбора проб для определения Cs^{137}, Sr^{90}, C^{14}.

Как показано в табл. 5, некоторые пробы отбирались при помощи 50-галонного цилиндрического батометра без какого-либо специального покрытия, если не считать антикорродийной пленки металла, нанесенной гальваническим способом. Кроме того, ряд поверхностных проб был взят при помощи помпы, используемой для охлаждения гидролебедки. Подавляющая часть проб фильтровалась через микропористые фильтры с отверстием 0,45 μ, а аликвотная часть объемом 100 *мл* переносилась пипеткой в флаконы из стекла пирекс, снабженные притертыми пробками. Затем эти флаконы запечатывались электроизоляционной лентой и хранились до двух лет. По истечении определенного времени проводились контрольные опыты с использованием радиоактивного селена, серебра, кобальта, цезия, цинка, хрома и сурьмы. Было показано, что по крайней мере для этих элементов не наблюдается значительной адсорбции при периоде хранения до 6 месяцев, а для цинка, хрома и сурьмы — в течение 2 месяцев (табл. 1). Однако маловероятно, чтобы и при более длительных периодах хранения влияние адсорбции проявлялось столь значительно, что обесценило бы установленные величины аналитической ошибки. В определение аналитической ошибки входит и ошибка, обусловленная дифференциальной адсорбцией, поскольку такие оценки основаны в некоторых случаях на определении нескольких пар проб, время хранения которых различалось не менее чем на год.

Таблица 1

Опыты с использованием меченых атомов по определению величины адсорбции стеклом пирекс

Элемент	Контрольная аликвотная часть, импульсы в минуту (7 марта 1963 г.)	Испытуемая аликвотная часть, импульсы в минуту (21 сентября 1963 г.)	% извлечения	Концентрация элемента в измеренной на счетчике пробе, *мкг/л*
Co	664	667	100,5	0,5
Ag	1 092	1 078	98,6	0,5
Cs	13 214	13 027	98,5	1
Se	879	868	98,6	0,5

Пробы морской воды объемом 100 *мл* измерялись на регистрирующем устройстве и фильтровались через микропористый фильтр марки НА (0,45 μ) в склянки из стекла пирекс (125 *мл*). Параллельно с этим производился отбор контрольных аликвотных объемов (5 *мл*). На фильтрах не было обнаружено значительной активности.

Близкие результаты были получены для Zn и Cr после 2-месячного периода хранения и для Sb — после 3 недель.

Пробы из пролива Лонг-Айленд отбирались при помощи неметаллических пробоотборников, отфильтровывались через пористые фильтры с отверстиями 0,3 μ и хранились в тех же условиях, что пробы из глубоководных областей.

Активационный анализ

Требования к чувствительности метода

Концентрации подавляющего большинства рассеянных элементов в морской воде, как правило, меняются в интервале от *мкг/л* до 10^{-12} *г/л*. Для достижения необходимой аналитической чувствительности большинство исследователей бывает вынуждено прибегать к разнообразным методам химического концентрирования (Ishibashi et al., 1953; Lai, Weiss, 1962; Weiss, Lai, 1963; Weiss, Reed, 1960). В нашем исследовании не было необходимости в подобных подготовительных операциях, поскольку нейтронный активационный метод отличается чрезвычайно высокой чувствительностью. Таким образом, удалось избежать трудностей, связанных с операциями химического концентрирования.

Несмотря на то что некоторые рассеянные элементы можно определять при прямом облучении морской воды, чувствительность определений повышается в 30 раз при облучении выпаренного солевого остатка без какого-либо внесения химических реагентов. Однако выпаривание путем нагревания нередко осложняется разбрызгиванием, возможной летучестью некоторых рассеянных элементов и фракционной их кристаллизацией. Последняя, в частности, приводит к образованию неоднородной пробы. Все эти трудности удалось устранить при высушивании проб морской воды путем ее вымораживания. Этот метод кратко описан в работе Болтера, Турекьяна и Шутца (Bolter, Turekian, Schutz, 1964).

Проба морской воды объемом 100 *мл* быстро замораживалась в виде тонкого слоя на стенках вакуумной склянки (500 *мл*) при ее непрерывном вращении в бане из сухого льда и ацетона. Затем вода испарялась в вакуумной системе, снабженной ловушкой из сухого льда — этил-бутил-целлозольв. Полученный сухой весьма тонкозернистый порошок упаковывался тем или иным способом

в зависимости от требований, обусловленных конструктивными особенностями облучающей установки. В нашем исследовании пробы помещали в алюминиевые ампулы диаметром 0,5 дюйма; герметическое закупоривание их производилось при помощи гидравлического пресса. Большинство образцов облучалось в контейнере на 60—70 проб в реакторе мощностью 5 *Мвт*, принадлежащем компании «Юнион кэрбид нуклеар» (Таксидо, Нью Йорк); реактор был установлен в плавательном бассейне. Несколько проб морской воды, заключенных в емкостях из алюминиевой фольги, облучалось в реакторе с воздушным охлаждением (Брукхейвенская национальная лаборатория).

Ограничения в определении долгоживущих продуктов активации

Чувствительность частично является функцией от времени облучения и периода полураспада полученных радиоактивных изотопов. Значительные количества натрия в составе солей морской воды и относительно малый период полураспада Na^{24} (15 часов) обусловливают либо весьма короткий период облучения, либо длительное время облучения, сопровождающееся продолжительным периодом охлаждения. Эти меры позволяют относительно легко оперировать пробами во время анализа. Конструктивные особенности реактора не позволяют получать короткоживущие изотопы; поэтому для получения результатов высокой чувствительности пробы подвергались длительному облучению (150 часов) при высокой интенсивности облучающего потока ($2—6 \times 10^{13}$ nV). Образующиеся при такой обработке большие количества Na^{24} обусловили необходимость продолжительного периода охлаждения (более 10 дней), что, таким образом, позволило изучить только относительно долгоживущие изотопы, указанные в табл. 2. Другие долгоживущие элементы, например металлы из группы платины и редкие земли, выделены из настоящего исследования и рассматриваются отдельно.

Радиохимическое разделение

Дальнейшее ограничение в схеме анализа было связано с наличием хлора в составе солей морской воды. При продолжительном облучении, которое необходимо для получения высокой чувствительности, в результате термической нейтронной реакции Cl^{35} (n, p) S^{35} образовалось примерно 0,1—0,5 *см*³ S^{35} (период полураспада 87 дней, β^-). Значительная величина активности тормозного излучения в облученной пробе и очень низкие активности интересующих нас изотопов привели к необходимости использования носителей и радиохимических методов сепарации.

На рис. 1 и 2 показаны две разработанные нами схемы последовательности операций радиохимического разделения. Схема, основанная на плавлении Na_2CO_3 — Na_2O_2 (рис. 1), является более общей и может быть использована, помимо морской воды, для многих других минеральных соединений. Другая схема, начинающаяся с установления равновесия раствора (рис. 2), была создана для более быстрого определения сравнительно небольшого числа элементов.

Таблица 2

Реакции активации и характеристики γ-лучей, используемых для анализа

Реакция	Период полураспада	Энергия γ-лучей, *Мэв*	Экспериментальный предел ¹) определения, *мкг/л*
$Ag^{109}(n, \gamma)Ag^{110}$	249 дн.	0,66; 0,88	0,02
$Au^{197}(n, \gamma)Au^{198}$	64,8 часа	0,412	0,0001
$Ba^{130}(n, \gamma)Ba^{131}$	11,6 дн.	0,63	2,5
$Co^{59}(n, \gamma)Co^{60}$	5,2 года	1,17; 1,33	0,005
$Cr^{50}(n, \gamma)Cr^{51}$	27,8 дн.	0,32	0,01
$Cs^{133}(n, \gamma)Cs^{134}$	2,1 года	0,60	0,05
$Fe^{58}(n, \gamma)Fe^{59}$	45 дн.	1,10; 1,29	1
$Hf^{174}(n, \gamma)Hf^{175}$	70 дн.	0,343	0,005
$Hf^{180}(n, \gamma)Hf^{181}$	42,5 дня	0,482	
$Hg^{202}(n, \gamma)Hg^{203}$	47 дн.	0,279	0,05
$Ni^{58}(n, p)Co^{58}$	71 день	0,82	0,1
$Rb^{85}(n, \gamma)Rb^{86}$	18,7 дня	1,08	0,2
$Sb^{123}(n, \gamma)Sb^{124}$	60 дн.	0,60	0,05
$Sc^{45}(n, \gamma)Sc^{46}$	84 дня	1,12	0,004
$Se^{74}(n, \gamma)Se^{75}$	120 дн.	0,40	0,04
$Sr^{84}(n, \gamma)Sr^{85}$	64 дня	0,51	24
$Ta^{181}(n, \gamma)Ta^{182}$	115 дн.	1,12; 1,22	0,0025
$U^{235}(n, f)Ba^{140}$	12,8 дня	0,81(La^{140})	0,1
$Zn^{64}(n, \gamma)Zn^{65}$	245 дн.	1,14	0,3
$Zr^{94}(n, \gamma)Zr^{95}$	65 дн.	0,72; 0,76	0,1

¹) Весьма приблизительные пределы установлены на основании экспериментов, протекавших в типичных условиях:

а) для определения необходимо 25 импульсов в минуту;

б) поток = 2×10^{13} nV при продолжительности облучения 150 час.;

в) 100 *мл* пробы с 30%-ным химическим выходом;

г) 14 дней охлаждения после выемки проб из реактора.

Химические методы, применяемые в схемах разделения, являются либо стандартными, либо несколько модифицированными в сравнении с заимствованными из литературы методиками. В связи с этим мы остановимся лишь на вопросах, касающихся системы морской воды, окончательной очистки и последних этапов в определении отдельных элементов. Полная аналитическая методика описана в работе Шутца (Schutz, 1964). В целом наличие большого

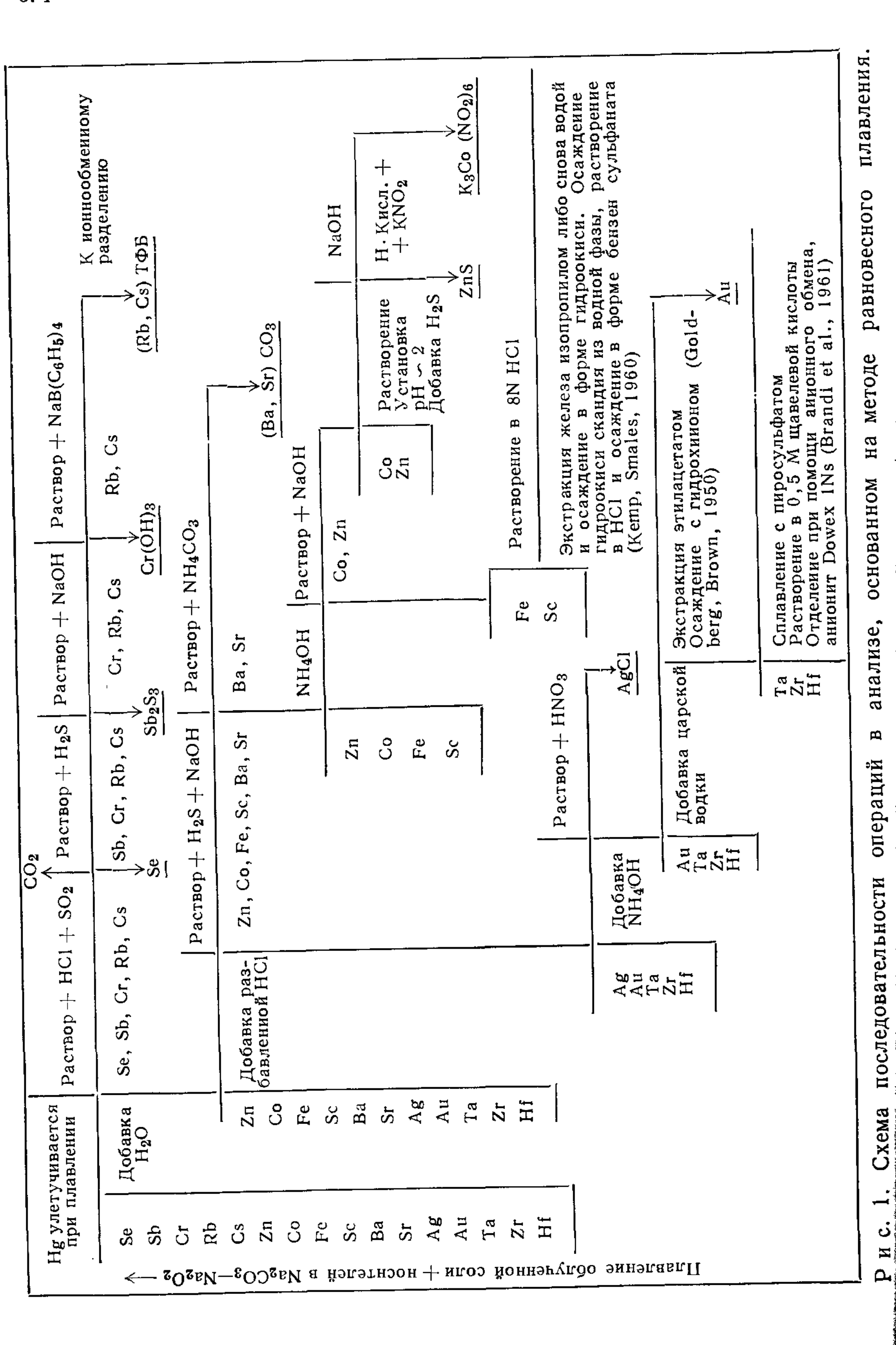


Рис. 1. Схема последовательности операций в анализе, основанном на методе равновесного плавления.

числа элементов в массе носителя (около 20—30 *мг* каждого металла) зачастую позволяет обходиться без «обратных» носителей. Более общей проблемой является определение S^{35}. Метод, основанный на сравнении со стандартами, рассматривается ниже.

Ртуть. Улетучивающаяся при плавлении ртуть конденсируется в трубчатом отростке воронки, укрепленной в перевернутом виде над тиглем. Затем ртуть вымывается из воронки концентрированной HNO_3, осаждается в форме сульфида, очищается путем ее кипячения с HNO_3 (1 : 1), отфильтровывается на бумажный диск, высушивается, взвешивается и помещается в никелевую пластиновидную емкость для подсчета числа импульсов.

Селен. Селеновый осадок окклюдирует большие количества S^{35} в форме сульфата, который нельзя устранить даже при повторном осаждении в присутствии сульфатзадерживающего «обратного» носителя. Полная очистка от примесей достигается при помещении селенового осадка в кварцевую трубку, один конец которой запаян. При нагревании этой трубки селен отгоняется во взвешенную счетную ампулу из стекла пирекс. При взаимодействии с HNO_3 селен окисляется в SeO_2, высушивается и взвешивается. Затем SeO_2 растворяется в воде и доводится до стандартного объема для подсчета импульсов цилиндрическим детектором.

Растворенная облученная соль в растворах-носителях
Ag, Ba, Sr, Au, Sb, Se, Co, Rb, Cs
Добавленне метанола
Раствор+H_2S
Au, Sb, Se, Rb, Cs, Co
Раствор+NaOH
Co, Rb, Cs
Co$(OH)_2$
Раствор+$Na(C_6H_5)_4$
Rb, Cs
(Rb, Cs) ТФБ
к ноннообменному разделенню
Sb — Растворение Sb в 3N HCl н переосаждение с H_2S
Se — Растворение Se в HNO_3 и переосажденне с SO_2
Au — Растворение Au в царской водке и экстракция этилацетатом
Ag — Растворение Ag в NH_4OH и переосаждение с HN_3
Ba — Растворение Ba и Sr в растворе ЭДТА и разделение, осаждение Ba с K_2CrO_4
Sr — Осаждение Sr в избытке $(NH_4)_2SO_4$
(Sb) — Растворение в HCl и соединение с Sb, растворенной ранее

Рис. 2. Схема последовательности операций в анализе, основанном на методе равновесного растворения.

Сурьма. Осадок Sb_2S_3 растворяется в HCl. Затем сульфид переосаждается для полного очищения от S^{35}, после чего сурьма осаждается с 8-гидроксихинолином (Maeck, 1961); после высушивания при 110°, охлаждения и взвешивания осадок переносится в счетную ампулу, растворяется в 6N HCl и доводится до стандартного объема для подсчета.

Хром. Осадок $Cr(OH)_3$ захватывает большие колчества S^{35}, которую можно удалить лишь путем окисления хрома в бихромат при помощи H_2O_2 в сильнощелочной среде и при последующей экстракции хромата метилизобутилкетоном (4-метил, 2-пентанон) из 3M HCl (Maeck et al., 1962). Следует провести полное разложение H_2O_2, прежде чем подкислять раствор, во избежание восстановления хроматного иона. Последовательная очистка органической фазы аликвотными объемами 3M HCl позволяет полностью освободиться от примесей S^{35}. Наконец, хромат вновь экстрагируется 2M NaOH — 3M NH_4OH и осаждается в форме хромата бария. Отсутствие активности S^{35} убедительно свидетельствует о полном удалении сульфата из осадка $BaCrO_4$. Осадок высушивается, взвешивается, переносится в ампулу для подсчета, растворяется и доводится до стандартного объема.

Рубидий и цезий. Операции по определению этих двух элементов методом равновесного растворения подробно описаны в работе Болтера, Турекьяна и Шутца (Bolter, Turekian, Schutz, 1964). Осадок (Rb, Cs) тетрафенилбора нагревается в течение 30 минут при 350° и растворимые бораты отделяются с водой. Рубидий и цезий отделяются от калия и совместно осаждаются из морской воды при добавлении $Na_2AgBi(NO_2)_6$. Чтобы добиться хорошего разделения, осаждение повторяют. Осадок (Rb, Cs) $AgBi(NO_2)_6$ растворяют в концентрированной HNO_3, а висмут и серебро отделяют с H_2S. Рубидий и цезий разделяют на колонке с катионитной смолой марки Dowex 50 W-xPs (200—400 мешей), используя в качестве растворителя для элюирования 0,6N HCl (Ishibashi et al., 1959). Затем рубидий и цезий осаждаются с натриевым тетрафенилбором, высушиваются и помещаются в никелевую пластиновидную емкость для подсчета импульсов.

Серебро. Хлорид серебра растворяется в NH_4OH и затем очищается путем соосаждения с $Fe(OH)_3$, что позволяет полностью избавиться от примесей S^{35}. AgCl переосаждается при добавке HNO_3. Осадок переносится на взвешенный микропористый фильтр, высушивается, взвешивается и растворяется для дальнейшего подсчета.

Золото. Осадок золота промывается на микропористом диске фильтра, прокаливается, взвешивается, переносится в мерную складку и растворяется для подсчета. Оставшуюся после начальной экстракции золота жидкую фазу подщелачивают, для того чтобы уловить в ней тантал, цирконий или гафний, которые могли раствориться при экстракции царской водкой.

Цирконий, гафний и тантал. Щавелевокислый раствор циркония, гафния и тантала пропускается через колонку с ионнообменной смолой типа Dowex 1—S (100—200 мешей) по методу, описанному в работе Брэнди и др. (Brandi, et al., [illegible]). Затем цирконий и гафний совместно элюируется 200 *мл* раствора 1,5M HCl, 0,5M щавелевой кислоты и 0,007M H_2O_2. Дополнительные 500 *мл* того же раствора элюируют Nb^{95} — продукт распада Zr^{95}; этот раствор за ненадобностью выливается. Тантал элюируется 350 *мл* раствора 3M HCl и 0,5 M щавелевой кислоты. Элюант, содержащий цирконий и гафний, доводят до щелочной реакции. Осаждающиеся гидроокиси растворяют в HCl. Соответствующие соединения миндальной кислоты (тетраманделаты) осаждаются (Steinberg, 1960), прокаливаются до смешанных окислов, которые затем взвешиваются и измеряются совместно (Merz, 1962). Опыты с использованием меченых атомов показывают, что отношение Zr/Hf в конечном продукте не отличается от подобного отношения в смеси носителя, что делает возможным точное определение выхода. Это обстоятельство позволяет выполнять точные определения. Осадок циркония следует измерять сразу же после ионнообменной очистки, чтобы избежать побочного влияния нарождающегося Nb^{95}. Тантал осаждается непосредственно из щавелевокислого элюанта при добавлении дубильной кислоты (Hillebrand et al., 1953, p. 604) после прибавления насыщенного раствора хлорида аммония. Отделенный таким способом тантал не содержит заметной примеси, что позволяет прокаливать осадок до окиси Ta_2O_5 и взвешивать. После взвешивания осадок полностью переносился в пластиковую мерную трубку диаметром 16 *мм*, растворялся в HF и доводился до стандартного объема.

Цинк. Осадок сульфида цинка растворяют, переосаждают и прокаливают до окиси. Полученный прокаленный осадок взвешивается, переносится в мерную капсулу и растворяется в HCl.

Кобальт. Co_2S_3 растворяется в HNO_3, осаждается в форме $K_3Co(NO_2)_3$ и переосаждается вновь для отделения всей имеющейся S^{35}. Осадок затем высушивается при 110° (Bate, Leddicotte, 1961), переносится с фильтра, взвешивается, помещается в мерную капсулу и растворяется в HNO_3.

Железо. Каждая фаза, содержащая железо, тщательно очищается при помощи 8N HCl для полного устранения примесей S^{35}. Затем железо снова экстрагируется в воду; гидроокись осаждается, прокаливается до окиси, которая охлаждается, взвешивается и растворяется для измерения.

Скандий. Неорганическая фаза, содержащая скандий, подщелачивается аммиаком. Затем гидроокись скандия растворяется в 3N HCl и осаждается при добавлении 4 *мл* 4%-ного раствора бензолсульфокислого натрия (Kemp, Smales, 1960).

Барий. Подготовительные операции метода равновесного растворения подробно описаны Болтером, Турекьяном и Шутцем (Bolter, Turekian, Schutz, 1964). $BaCrO_4$ растворяется в уксусной кислоте и переосаждается в присутствии стронциевого тормозящего носителя и ЭДТА по методу Монтгомери (Montgomery, 1960). Этим способом было достигнуто прекрасное отделение от относительно высокой и частично совпадающей активности S^{35}.

Стронций. Установлено, что для получения конечного осадка сульфата стронция, свободного от природного кальция морской воды, весьма эффективны два метода. Согласно первому методу, осадок карбоната стронция переводится в нитрат и кальций удаляется при смешении в пропорции 1 : 1 либо с этанолом, либо с ацетоном (Leliaert, Eeckhaut, 1957). Подобная обработка использовалась Болтером, Турекьяном и Шутцем (Bolter, Turekian, Schutz, 1964). В другом методе производится осаждение стронция в присутствии ЭДТА. Последний связывает кальций в более прочные комплексы, чем стронций (Montgomery, 1960). Избыток сульфатного иона, требующегося согласно этому методу, также служит, как «обратный» реагент в отношении $S^{35}O_4^{2+}$, который может проходить через всю схему аналитического определения.

Таблица 3

Результаты экспериментов с мечеными атомами, проводимые для проверки определений, полученных различными методами подготовки проб

Элемент	Метод плавления		Метод растворения	
	число проб	хим./радиохим. средний выход	число проб	хим./радиохим. средний выход
Ag	3	1,02	3	1,01
Au	4	0,99	2	1,01
Ba(U — Ba^{140})	4	0,98	2	0,99
Co(Ni — Co^{58})	4	1,00	3	0,99
Cr	2	1,01	—	—
Cs	—	—	3	0,975
Fe	3	0,99	—	—
Hf — Zr	2	1,06	—	—
Hg	3	1,01	—	—
Rb	—	—	3	0,975
Sb	3	1,02	3	0,97
Sc	2	1,03	—	—
Se	2	0,98	3	0,99
Sr	3	1,02	3	1,01
Ta	2	1,04	—	—
Zn	3	1,03	—	—

Опыты с использованием меченых атомов

Достижение равновесия и методика определения выхода контролировались экспериментами с мечеными атомами, результаты которых приводятся в табл. 3.

Вещество основной массы, использовавшееся в опытах с мечеными атомами, отличалось от вещества облученной соли лишь наличием S^{35}. Возможные побочные загрязнения проб при опытах с мечеными атомами и проб морской воды постоянно контролировались параллельными разделениями неактивного материала. Ни в одном из этих холостых опытов не было обнаружено ощутимой активности, даже при работе с мечеными атомами, активность которых нередко значительно превышала активности в необлученных пробах морской воды.

Методика измерения

Очищенная форма каждого элемента замерялась при помощи обычного 1,5 × 2 дюйма или цилиндрического 3 × 3 дюйма, NaI (Tl) сцинтилляционного счетчика совместно с амплитудным анализатором импульсов модели 402 производства «Техникал межемент корпорейшн» (ТМК).

Комплексные спектры, в частности суммарные спектры Co^{58} и Co^{60}, используемые соответственно при определении никеля и и кобальта, а также суммарные спектры Ba^{140} и Ba^{131}, используемые при определении урана и бария, разрешались при помощи интегрирующего устройства модели 522 производства ТМК. В этом устройстве имелись также соответствующие приспособления для снятия фона и единичного сложения площадей γ-пиков. Окончательные спектры γ-лучей проверялись на чистоту путем сравнения со стандартными источниками, а в случае более короткоживущих изотопов путем определения периода их полураспада.

Регистраторы потока

Проведению активационного анализа мешает не только хлор морской воды, из которого образуется S^{35} и который по этим причинам необходимо отделять методом радиохимического разделения. На результаты активационного анализа существенно влияет также и самоэкранирующий эффект каждого образца из-за большого сечения активации Cl^{35}. Подсчитано, что этот ослабляющий эффект

составляет 7%. Эта цифра согласуется с результатами измерения четырех проб, в которые были внесены известные количества серебра и кобальта; затем было проведено сравнение с внешним регистратором потока. Величины для первых образцов, анализированных при помощи внешних регистраторов потока, подсчитывались с учетом такого коэффициента самоэкранирования, который связан с внесением поправок на количество использованной воды, ее исходной солености и потери соли во время испарения и упаковки. Однако постоянная величина отношения стронция к солености для широкого интервала соленостей и различных географических точек (Chow, Thompson, 1955) позволяет использовать стронций как внутренний регистратор потока, не прибегая к этим поправкам (Bolter, Turekian, Schutz, 1964). Этот метод основан на допущении, что отношение удельной активности стронция и данного элемента в пробе равно отношению удельных активностей этих элементов в стандартах, совместно облученных снаружи. Проверялась также возможность изменения этого отношения вследствие резонансной адсорбции эпитермических нейтронов. Проверка проводилась путем сравнения стандартных пар отношения стронция к элементу, в которых опытные интенсивности потока различались вдвое. Наибольшие различия (7%) были установлены для реакции Ni^{58} (n, p) Co^{58}, чего и следовало ожидать из-за относительно высокого значения порога этой реакции. Аналогичны и все остальные отношения в пределах статистически подсчитываемых величин для обоих местонахождений. Все стандартные регистраторы потока готовились путем перенесения пипетками спектрально чистых растворов фирмы «Джонсон — Мэттхэй» в чашки из алюминиевой фольги, отличающиеся высокой чистотой.

Другие применения метода

Несмотря на то что первоначальной целью рассматриваемого метода являлся анализ морской воды, способ равновесного сплавления позволяет широко применять этот метод для анализа малых количеств практически любого материала, в котором предстоит определение рассеянных элементов. Этим методом можно анализировать космическую пыль, поровые воды глубоководных осадков и многое другое.

Метод внутренних стандартов применим и к другим системам, для которых имеются подходящие природные стандарты либо к которым можно добавить изотопы, не нарушающие этой системы. Однако подобные меры могут оказаться необходимыми лишь в тех случаях, когда появляются трудности, связанные с сильными эффектами самоэкранирования и неоднородностями потока.

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА МОРСКОЙ ВОДЫ

Точность и погрешность измерений

В табл. 4 и 5 приведено более 750 определений рассеянных элементов в водах пролива Лонг-Айленд, Атлантического, Тихого и Индийского океанов, взятых на 112 станциях с различных глубин. Сводные результаты анализов помещены в табл. 10. Помимо первоначальных экспериментов, выполнявшихся для проверки способов хранения (табл. 1) и аналитических методов (табл. 3), проводился также ряд опытов с самой морской водой для определения точности и погрешности результатов.

Таблица 4

Концентрации рассеянных элементов в водах пролива Лонг-Айленд (в *мкг/л*)

Пробы отбирались 18 сентября 1962 г.

№ станции	глубина, *м*	Ag	Co	Ni	Sb	Se
1	5	5,3	0,031	3,1	0,33	,11
2	5	1,3	0,069	3,0	0,37	),!0
		3,4	0,050	3,8	0,48	0,12
3a	5	1,2	0,070	0,68	0,42	0,13
		2,0	0,050	1,9	0,64	0,10
3b	20	0,38	0,048	1,9		
		0,31	0,033	1,5		
5a	5	1,6	0,062	1,6		
			0,036	1,3		
5b	25	9,8	0,042	1,4		
			0,040	0,57		
6	5	16,0	0,050			0,12
		23,2				
7	5	19,5	0,051			0,10
Среднее			0,048	2,0	0,43	0,11

Для проверки правильности использования стронция в качестве внутреннего регистратора потока были выполнены дублированные определения: 12 — серебра и 11 — кобальта, причем в каждом случае определение проводилось как с внешним, так и с внутренним регистраторами. Результаты этих определений сведены для сравнения в табл. 6, в которой нельзя усмотреть сколь-либо значительных различий между средними значениями или вариацией в параллельных определениях элементов.

Таблица 5

Концентрация рассеянных элементов в морской воде (в *мкг/л*)

№ пробы	Дата	Местоположение	Глубина, *м*	Соленость, ⁰/₀₀	Ag	Co	Ni	Sb	Различные элементы	Отфильтрована ли вода	Пробоотборник 1)
				Карибское море							
I B	3 февр. 1961	20°31′ с. ш. 84°04′ з. д.	600	35,332	0,18		1,3	0,29		Нет	Э
I F	3 февр. 1961	20°01′ с. ш. 84°21′ з. д.	11	35,840	0,49	0,093	2,4			Нет	Э
I C	3 февр. 1961	20°01′ с. ш. 84°21′ з. д.	3000	35,077	0,44	0,035	1,6	0,31		Нет	Э
I N	10 февр. 1961	18°39′ с. ш. 81°58′ з. д.	3	35,823	0,56 0,62	0,057 0,050	2,0 2,7	0,29 0,27		Нет	Э
I L	9 февр. 1961	17°49′ с. ш. 82°55′ з. д.	200	36,769	0,12 0,16 0,16	0,044 0,042	0,56 0,56	0,29	Se: 0,12 0,095	Нет	Э
I M	9 февр. 1961	17°49′ с. ш. 82°55′ з. д.	3000	35,139	0,12 0,080	0,079 0,057	0,67 0,85	0,21		Нет	Э
I K	7 февр. 1961	17°33′ с. ш. 84°24′ з. д.	400	35,420	0,18 0,27 0,25 0,29	0,098 0,071 0,098 0,091	2,8 2,9	0,28 0,27	Se: 0,10 0,14	Нет	Э
I J	7 февр. 1961	17°33′ с. ш. 84°24′ з. д.	600	35,997	0,10 0,09	0,074 0,096	1,8 1,9			Нет	Э
I H	7 февр. 1961	17°33′ с. ш. 84°24′ з. д.	800	35,039		0,12	1,9			Нет	Э
I G	7 февр. 1961	17°33 с. ш. 84°24′ з. д.	1000	34,942	0,13	0,17 0,10	6,0			Нет	Э
I	7 февр. 1961	17°33′ с. ш. 84°24′ з. д.	1350	34,987		0,064 0,074	2,8 3,3			Нет	Э
HL II		12°55′ с. ш. 65°46′ з. д.	600	34,94	0,11	0,052	0,46	0,20		Нет	П
				Мексиканский залив							
V—18—50	6 нояб. 1962	25°03′ с. ш. 87 05 з. д.	10	36,056	0,19 0,16	1,3 1,2	3,1 1,4	0,58 0,58		Нет	Э
V—18—51	6 нояб. 1962	25°03′ с. ш. 87°05′ з. д.	3000	34,970	0,094 0,19	0,45 0,51	1,3 2,0	0,34 0,34		Нет	Э
				Лабрадорское море							
IX I	7 сент. 1961	59°27′ с. ш. 55°17′ з. д.	100		0,11 0,18	0,13	3,0			Да	Э
IX H	7 сент. 1961	59°27′ с. ш. 55°17′ з. д.	200		0,092 0,078	0,10 0,13	8,5			Да	Э
IX G	7 сент. 1961	59°27′ с. ш. 55°17′ з. д.	300	—	0,16	0,45				Да	Э
IX F	7 сент. 1961	59°27′ с. ш. 55°17′ з. д.	500	—	0,089 0,12 0,11	0,12 0,14 0,16	3,2 2,0			Да	Э
IX E	6 сент. 1961	60°42′ с. ш. 57°52′ з. д.	700	—	0,050 0,064	0,10 0,15	8,4			Да	Э
IX C	6 сент. 1961	60°42′ с. ш. 57°52′ з. д.	1300	—	0,30 0,18	0,089 0,062	2,0 1,9			Да	Э
				Западная часть Северной Атлантики							
X B	24 сент. 1961	40°25′ с. ш. 63°11′ з. д.	5	—	0,063 0,073	0,13 0,14	2,8 2,1		Se: 0,096 0,087	Да	Э
X D	25 сент. 1961	39°15′ с. ш. 63°09′ з. д.	5	—	0,13 0,12	0,10 0,081	4,6 7,2	0,29 0,32	Se: 0,10 0,12	Да	Э
X C	25 сент. 1961	39°15′ с. ш. 63°09′ з. д.	500	—	0,29 0,14	0,13	3,2	0,29 0,29	Se: 0,069 0,13	Да	Э
X E	26 сент. 1961	37°07′ с. ш. 62°55′ з. д.	500	—	0,089 0,13	0,16 0,12	11,0 8,6	0,19 0,17		Да	Э
VIII T	3 авг. 1961	40°39′ с. ш. 55°58′ з. д.	9	—	0,35				Se: 0,084	Да	Э
VIII Q	2 авг. 1961	38°48′ с. ш. 52°42′ з. д.	200	—	0,38	0,10	1,3			Да	Э
VIII P	2 авг. 1961	38°48′ с. ш. 52°42′ з. д.	300	—	0,36 0,37	0,13 0,15	1,2 1,2			Да	Э

Продолжение табл. 5

№ пробы	Дата	Местоположение	Глубина, м	Соленость, ‰	Ag	Co	Ni	Sb	Различные элементы	Отфильтрована ли вода	Пробоотборник 1)
VIII M	1 авг. 1961	37°30′ с. ш. 50°05′ з. д.	1000	—	0,13	0,11	1,5	0,12		Да	Э
VIII L	1 авг. 1961	37°30′ с. ш. 50°05′ з. д.	1300	—	0,19 0,23 0,13	0,11 0,11 0,14	1,6 1,4	0,41	Se: 0,093	Да	Э
V—18—1	3 дек. 1961	36°56′ с. ш. 71°13′ з. д.	Поверхн.	35,155	0,20 0,16	0,15 0,16	0,94 0,92			Да	ПП
V—18—4	9 дек. 1961	29°29′ с. ш. 65°14′ з. д.	Поверхн.	36,401	0,20	0,11	1,3		Au: 0,027	Да	ПП
V—18—3	9 дек. 1961	29°29′ с. ш. 65°14′ з. д.	<600	36,221	0,19 0,23	0,23 0,21	7,7 3,7		Au: 0,011	Да	БП
V—18—2	9 дек. 1961	29°29′ с. ш. 65°14′ з. д.	<700	36,079	0,32 0,29	0,23 0,31	1,9 1,8	0,37 0,48	Au: 0,026	Да	БП
V—18—59	17 нояб. 1962	26°29′ с. ш. 68°25′ з. д.	20	36,593	0,12 0,087	0,13 0,16	3,1 3,6	0,23 0,27		Нет	Э
V—18—6	20 дек. 1961	28°00′ с. ш. 68°11′ з. д.	1800	34,830	0,21 0,27	0,48 0,57	12,5 18,0	0,19 0,22			Э
V—18—5	12 дек. 1961	24°56′ с. ш. 71°45′ з. д.	4070	34,770	0,14 0,16	1,2 1,3	9,6 8,0	0,11 0,21		Да	БП
V—18—13	7 янв. 1962	9°56′ с. ш. 51°03′ з. д.	Поверхн.	35,969	0,15 0,19	0,11 0,11	2,0 3,0			Да	ПП
HL I a		12°2′ с. ш. 53°55′ з. д.	2700	34,86	0,055	0,072	0,97	0,17		Нет	П
HL I b		12°2′ с. ш. 53°55′ з. д.	4050	34,71	0,088 0,076	0,13 0,093	0,99 1,5	0,18 0,17		Нет	П
HL I c		12°2′ с. ш. 53°55′ з. д.	4500	34,88	0,083 0,068	0,099 0,075	0,43	0,16 0,16		Нет	П
V—18—14	16 янв. 1962	00°20′ с. ш. 35°08′ з. д.	Поверхн.	35,758	0,26	0,18 0,16	0,86 0,84			Да	ПП
Восточная часть Северной Атлантики											
VIII K	26 июля 1961	28°29′ с. ш. 35°02′ з. д.	700		0,15	0,14 0,16	0,69 0,75			Да	Э
VIII J	26 июля 1961	28°29′ с. ш. 35°02′ з. д.	1000		0,13 0,20	0,13 0,16	3,6 2,7		Au: 0,0077	Да	Э
VIII I	26 июля 1961	28°29′ с. ш. 35°02′ з. д.	1300			0,19				Да	Э
VIII—H	26 июля 1961	28°29′ с. ш. 35°02′ з. д.	2500	35,029		0,16 0,22	5,9 4,8			Да	Э
VIII G	26 июля 1961	27°58′ с. ш. 34°09′ з. д.	8		0,13 0,13 0,12	0,14 0,12	1,8 3,3		Au: 0,0038	Да	Э
VIII F	26 июля 1961	27°58′ с. ш. 34°09′ з. д.	100		0,081 0,10	0,088 0,090	1,2		Au: 0,0060	Да	Э
VIII E	26 июля 1961	27°58′ с. ш. 34°09′ з. д.	200		0,12 0,19	0,088 0,092	1,3		Au: 0,0056	Да	Э
VIII C	23 июля 1961	23°15′ с. ш. 26°44′ з. д.	500		0,35 0,24	0,15 0,10	1,1 2,8	0,30	Se: 0,093	Да	Э
VIII B	22 июля 1961	21°21′ с. ш. 24°03′ з. д.	8		0,32 0,28	0,11 0,11	1,5 1,8	0,30	Se: 0,076	Да	Э
VIII A	22 июля 1961	21°21′ с. ш. 24°03′ з. д.	600		0,45 0,60 0,73	0,11 0,18	4,5	0,14 0,24	Se: 0,088	Да	Э
VII O	17 июля 1961	12°24′ с. ш. 18°36′ з. д.	10		0,24	0,098	5,0			Да	Э
VII N	17 июля 1961	12°24′ с. ш. 18°36′ з. д.	200		0,46 0,30 0,63	0,13 0,13 0,14	4,7 4,5	0,12 0,16	Se: 0,088 Se: 0,11	Да	Э
VII M	16 июля 1961	9°20′ с. ш. 18°36′ з. д.	500		0,20 0,17	0,14 0,11	3,7	0,15 0,16	Se: 0,083	Да	Э
VII L	16 июля 1961	9°20′ с. ш. 18°36′ з. д.	800		0,19 0,28	0,16 0,13	4,4	0,19	Se: 0,088	Да	Э
Западная часть Южной Атлантики											
V—18—15	22 янв. 1962	10°10′ ю. ш. 33°47′ з. д.	Поверхн.	37,023	0,12 0,15	0,068	1,4			Да	ПП

Табл. 5 (продолжение)

№ пробы	Дата	Местоположение	Глубина, м	Соленость, $^0/_{00}$	Ag	Co	Ni	Sb	Различные элементы	Отфильтрована ли вода	Пробоотборник 1)
V—18—16	4 февр. 1962	18°19′ ю. ш. 29°58′ з. д.	Поверхн.	37,240	0,18	0,070	0,92			Да	ПП
V—18—17	4 февр. 1962	18°33′ ю. ш. 29°57′ з. д.	100	36,568		0,10 0,10	4,1 5,0			Да	БП
V—18—18	4 февр. 1962	18°33′ ю. ш. 29°57′ з. д.	300	34,933	0,14 0,12	0,21 0,22	1,2 1,8			Да	БП
VII I	4 июля 1961	19°57′ ю. ш. 34°03′ з. д.	330		0,18 0,24 0,24	0,11 0,13	1,3 1,4			Да	Э
VII H	4 июля 1961	19°57′ ю. ш. 34°03′ з. д.	500		0,16 0,23	0,15 0,18	4,3 2,5			Да	Э
VII G	4 июля 1961	19°57′ ю. ш. 34°03′ з. д.	2000		0,18 0,11	0,18	3,3			Да	Э
VII F	4 июля 1961	19°57′ ю. ш. 34°03′ з. д.	4000		0,11 0,15	0,42	6,7	1,1		Да	Э
VII E	3 июля 1961	21°49′ ю. ш. 35°43′ з. д.	10		0,35 0,26	0,10 0,12	3,6 3,0	0,30	Se: 0,080	Да	Э
VII D	3 июля 1961	21°49′ ю. ш. 35°43′ з. д.	100		0,12 0,14 0,17	0,10 0,13	1,3 1,9	0,19	Se: 0,070	Да	Э
VII C	3 июля 1961	21°49′ ю. ш. 35°43′ з. д.	200		0,16	0,12	1,8			Да	Э
VII B	3 июля 1961	21°49′ ю. ш. 35°43′ з. д.	800		0,25 0,25	0,25 0,26	8,8 8,1			Да	Э
V—18—19	5 февр. 1962	30°18′ ю. ш. 36°11′ з. д.	Поверхн.	36,181	0,13 0,20	0,16 0,14	2,06 2,95			Да	ПП
VII A	28 июня 1961	33°09′ ю. ш. 49°52′ з. д.	950	34,249	0,28 0,31	0,46 0,50 0,59	18,7 10,9			Да	Э
V—18—20	5 февр. 1962	36°35′ ю. ш. 50°42′ з. д.	4150	34,539	0,16	0,77	16,5		Au: 0,0036	Да	БП
Восточная часть Южной Атлантики											
VII K	12 июля 1961	1°34′ ю. ш. 19°11′ в. д.	100		0,14 0,12	0,15	5,2			Да	Э
VII J	12 июля 1961	1°34′ ю. ш. 19°11′ в. д.	200		0,17 0,15					Да	Э
V—18—23	28 мая 1962	32°27′ ю. ш. 11°27′ в. д.	Поверхн.	35,678	0,42 0,42	0,26 0,17	7,7 13,8			Да	ПП
V—18—22	28 мая 1962	32°27′ ю. ш. 11°27′ в. д.	300	34,701	0,95 1,3	0,26 0,26	22,8 11,2			Да	БП
V—18—21	28 мая 1962	32°27′ ю. ш. 11°27′ в. д.	1000	34,551	1,85 0,87	0,37	43,8			Да	БП
Индийский океан											
V—18—24	22 июля 1962	24°57′ ю. ш. 79°33′ в. д.	Поверхн.	35,464	0,47 0,60	0,17 0,20	4,7 4,8	0,30 0,32		Да	ПП
V—18—25	14 июля 1962	25°68′ ю. ш. 81°31′ в. д.	3030	35,032	1,6 1,3	0,39 0,33	10,3 8,5			Да	БП
V—18—27	19 июля 1962	25°29′ ю. ш. 85°09′ в. д.	200	35,677	0,20 0,20	0,55 0,53	4,7 3,8		Au: 0,0045 Au: 0,0040	Да	БП
V—18—26	19 июля 1962	25°29′ ю. ш. 85°09′ в. д.	4350	35,827	0,52 0,44	0,12 0,15	2,4 2,2		Au: 0,012	Да	БП
V—18—28	22 июля 1962	25°48′ ю. ш. 89°27′ в. д.	910	34,466	0,62 0,96	>1,7 2,9	>1,6 2,7			Да	БП
V—18—29	22 июля 1962	25°41′ ю. ш. 101°56′ в. д.	Поверхн.	35,885	0,96	4,1	5,0		Au: 0,013	Да	ПП
V—18—31	22 июля 1962	25°41′ ю. ш. 101°56′ в. д.	1200	34,637	0,88 0,58	2,9 2,2	9,2 11,8	0,29 0,54		Да	БП
V—18—30	22 июля 1962	25°41′ ю. ш. 101°56′ в. д.	4600	35,015	0,33	0,26	4,7		Au: 0,011	Да	БП
Центральная часть Тихого океана											
V—18—32	10 окт. 1962	16°09′ ю. ш. 151°31′ з. д.	Поверхн.	36,384	0,19 0,22	0,25 0,22	30,5 26,9	0,18		Да	ПП

Табл. 5 (продолжение)

№ пробы	Дата	Местоположение	Глубина, м	Соленость, ‰	Ag	Co	Ni	Sb	Различные элементы	Отфильтрована ли вода	Пробоотборник [1]
V—18—34	10 окт. 1962	08°00′ ю. ш. 133°50′ з. д.	250	35,292	0,25 0,41	1,5 2,6	14,9 18,7	0,43 0,62		Да	БП
V—18—33	10 окт. 1962	08°00′ ю. ш. 133°50′ з. д.	1000	35,475	0,24	0,50	34,4	0,21		Да	БП
V—18—35	10 окт. 1962	08°00′ ю. ш. 133°50′ з. д.	4350	34,657	0,46 0,56	0,35	9,2	0,50 0,38		Да	БП
V—18—36	16 окт. 1962	07°20′ ю. ш. 133°03′ з. д.	2530	34,628	0,47 0,39	0,57 0,57	10,0 13,8	0,93 1,5		Да	БП
				Восточная часть Тихого океана							
II E	22 февр. 1961	3°32′ с. ш. 81°11′ з. д.	14	33,529	0,15 0,25	0,082 0,050	10,5	0,27	Se: 0,080	Да	Э
II D	22 февр. 1961	3°32′ с. ш. 81°11′ з. д.	200		0,15 0,12 0,12 0,13	0,066 0,079	3,2 4,8	0,28	Se: 0,065	Да	Э
II C	22 февр. 1961	3°32′ с. ш. 81°11′ з. д.	400	34,846	0,19 0,36	0,11 0,16	1,8 4,5	0,38	Se: 0,12	Да	Э
II B	22 февр. 1961	3°32′ с. ш. 18°11′ з. д.	600	34,670	0,17 0,16	0,070 0,081 0,077	5,1 6,8			Да	Э
II A	22 февр. 1961	3°32′ с. ш. 81°11′ з. д.	800	34,648	0,13 0,23 0,25	0,15 0,12 0,14	6,4 5,6			Да	Э
II F	2 марта 1961	16°01′ ю. ш. 82°35′ з. д.	<100	35,506	0,64 0,38 0,46 0,64	0,70 0,83 1,0 0,96	13,0 22,0	1,75	Se: 0,11	Да	Э
II H	2 марта 1961	16°01′ ю. ш. 82°35′ з. д.	1000	34,595	0,18 0,21 0,16	0,12 0,13 0,12	2,4	0,16	Se: 0,084	Да	Э
II G	2 февр. 1961	16°01′ ю. ш. 82°35′ з. д.	1300		0,18 0,17	0,06 0,11	2,9	0,21	Se: 0,061	Да	Э
II J	6 марта 1961	28°41′ ю. ш. 75°45′ з. д.	14	34,622	0,14 0,22	0,14 0,18 0,18	2,1 1,0			Да	Э
II I	6 марта 1961	28°41′ ю. ш. 75°45′ з. д.	400	34,598	0,25 0,25	0,14	1,6			Да	Э
				Антарктика							
III A	22 марта 1961	40°32′ ю. ш. 75°08′ з. д.	14		0,94	0,11	5,9	0,26	Se: 0,052	Да	Э
III H	27 марта 1961	49°25′ ю. ш. 78°46′ з. д.	14		0,12	0,044	1,6	0,25		Да	Э
III F	27 марта 1961	49°19′ ю. ш. 78°44′ з. д.	400	34,285	0,18	0,055	8,3	0,26		Да	Э
III E	27 марта 1961	49°19′ ю. ш. 78°44′ з. д.	600		0,28 0,40	0,097 0,13	3,9 3,7	0,23 0,23		Да	Э
III C	26 марта 1961	49°25′ ю. ш. 78°45′ з. д.	1000		0,36			0,18		Да	Э
III B	25 марта 1961	49°25′ ю. ш. 78°46′ з. д.	1300		0,57 0,63	0,12 0,11	1,4	0,19 0,28		Да	Э

[1] Э — батометр с эпоксидным покрытием; БП — батометр без специального покрытия; ПП — помпа, отбирающая воду с поверхности; П — неопреновый контейнер с поливинилхлоридной арматурой.

Таблица 6

Сопоставление методов с внешним и внутренним регистраторами потока для определения серебра и кобальта

№ пробы	Серебро, *мкг/л*		Кобальт, *мкг/л*	
	внешний	внутренний	внешний	внутренний
II B			0,070	0,079
II D	0,130	0,133	0,066	0,079
II F	0,640	0,550	1,02	0,825
II G	0,178	0,168	0,060	0,107
II H	0,180	0,185	0,130	0,121
VII A	0,280	0,305	0,460	0,545
VII L	0,190	0,280	0,164	0,125
VII M	0,200	0,165	0,135	0,113
VII N	0,300	0,630	0,135	0,131
VIII A	0,450	0,670	0,110	0,176
VIII F	0,100	0,080		
VIII G	0,130	0,125		
VIII L	0,230	0,158	0,110	0,110
Средняя разность, %	—4,47		—4,3	
Стандартная ошибка среднего, %	8,6		9,5	
Коэффициент вариации, %:				
на основе параллельных определений при использовании обоих методов	18,75 (φ = 12)		20,4 (φ = 11)	
на основе параллельных определений при использовании лишь интегрального регистратора	21,1 (φ = 54)		18,2 (φ = 74)	

φ = степени свободы

Для проверки соответствия подготовительных методов сплавления и растворения применительно к морской воде обоими методами были выполнены параллельные определения: 10 — серебра и 10 — кобальта. Для сравнения результаты приведены в табл. 7; из этой таблицы следует, что между средними величинами концентрации и коэффициентами вариации при определении двух данных элементов нет значительной разницы.

Проведенные эксперименты показывают, что полученные результаты, в сущности, не зависят от главных аналитических переменных, поскольку приведенные в табл. 8 общие оценки точности подсчитаны по всем повторным определениям независимо от применявшегося аналитического метода.

Труднее оценить погрешность полученных результатов. Так, вопрос об адсорбции при хранении в емкостях из стекла пирекс частично решен для Co, Cs, Ag, Zn, Cr, Sb, Se (табл. 1). Известно, что гафний, тантал и скандий быстро адсорбируются большинством поверхностей. Однако нет никакой уверенности в том, что количества этих элементов, которые могли быть потеряны вследствие

Таблица 7

Сопоставление методов равновесного сплавления и растворения для определения серебра и кобальта

№ пробы	Серебро, *мкг/л*		Кобальт, *мкг/л*	
	растворение	плавление	растворение	плавление
I K	0,260	0,215	0,094	0,084
II B	0,157	0,173	0,077	0,081
II D	0,133	0,116		
II F	0,550	0,376	0,825	0,695
II J	0,135	0,215	0,157	0,180
III E	0,284	0,396	0,097	0,129
VII D	0,156	0,118	0,100	0,132
VII E	0,259	0,345	0,116	0,104
VII N	0,630	0,455	0,128	0,131
VIII G	0,125	0,118	0,142	0,120
VIII J			0,156	0,132
Средняя разность, %	+1,9		+3,72	
Стандартная ошибка среднего, %	9,3		5,1	
Коэффициент вариации, %:				
на основе параллельных определений при использовании обоих методов	19,8 (φ = 10)		16,0 (φ = 10)	
на основе лишь метода растворения	21,1 (φ = 60)		16,5 (φ = 58)	
на основе лишь метода плавления	20,2 (φ = 6)		18,9 (φ = 6)	

φ = степени свободы

Таблица 8

Точность определений, рассчитанная на основе повторных анализов[1])

Элемент	Всего анализов	Число анализов		Коэффициент вариации, вычисленный на основе повторных анализов, %
		единичных	повторных	
Ag	103	26	77	23,1
Au	12	9	3	13
Co	107	31	76	17,6
Ni	105	41	64	21,2
Sb	52	26	26	20,4
Se	28	20	8	13,0

[1]) Результаты для Rb, Cs, Ba приведены в других работах (Bolter, Turekian, Schutz, 1964).

адсорбции за разумно определенный период времени, не были потеряны еще раньше in situ в результате их адсорбции из морской воды глинистыми и другими частицами. Если все сказанное справедливо, то нижние пределы, указанные в табл. 9, можно считать реальными. Определения циркония оказались неудачными из-за побочного, мешающего влияния Zr^{95}, который образуется при расщеплении урана вследствие облучения его нейтронами. Высокое содержание ртути, несомненно, обусловлено загрязнением в лаборатории, и поэтому оно не имеет серьезного значения. Величины содержаний хрома, железа и цинка, установленные в глубоководных пробах, оказались столь значительными по сравнению с концентрациями, определенными другими исследователями, что возникают подозрения о загрязнении проб либо во время их отбора, либо в результате алюминиевого излучения контейнера. Высокие содержания урана в настоящее время покрыты тайной (Schutz, 1964, в работе обсуждаются вопросы загрязнения и ряд других проблем, не приведенных здесь).

На погрешность результатов оказывают влияние два фактора, связанные с методикой отбора проб.

Как отмечалось выше (см. табл. 5), часть проб морской воды фильтровалась через микропористые фильтры, часть — не фильтровалась. В среднем число нефильтрованных проб относительно меньше, чем фильтрованных. Сопоставление их показывает, что при фильтровании не происходит значительных потерь рассматриваемых элементов. Или, говоря точнее, потери эти настолько незначительны, что они не превосходят наблюдаемых региональных различий. Можно также допустить возможность загрязнения в процессе фильтрования, однако это маловероятно. Ряд проб из Карибского моря, за небольшим исключением, были полностью отфильтрованы. В таких пробах обычно отмечались низкие концентрации кобальта, никеля и серебра, что указывало на крайне слабое, «холостое» влияние процессов фильтрования.

Ко второму фактору, влияние которого могло сказываться на точности результатов, относится тип применявшегося пробоотборного устройства. Для того чтобы предотвратить загрязнение пробы рассеянными элементами, был создан батометр с эпоксидным покрытием. Подобные предосторожности могут навести на мысль, что применение оцинкованных батометров без специального покрытия, равно как и незащищенных от воздействия морской воды, поможет привести к значительному увеличению содержаний рассеянных элементов в пробах. Однако данные, приведенные в табл. 5, показывают, что пробы, взятые при помощи каждого из этих трех устройств, характеризуются полным набором величин концентраций от низких через промежуточные к высоким. Подоб-

Таблица 9

Сопоставление полученных результатов с данными предшествующих исследований

Данная работа		Местонахождение	Предшествующие исследования	
местонахождение	среднее, *мкг/л* (интервал)		концентрация, *мкг/л*	источник
Сурьма				
Океан	0,33 (0,18—1,1)	Гуллмар-фьорд, мелководье	<0,5	15
Пролив Лонг-Айленд	0,43 (0,33—0,53)			
Кобальт				
Океан	0,27 (0,035—4,1)	Тихий океан, близ Сан-Франциско	0,038	20
Пролив Лонг-Айленд	0,048 (0,030—0,060)	Гуллмар-фьорд, мелководье	0,1	15
		Прибрежные воды Великобритании	<0,3	1
		Архипелаг Сан-Жуан и залив Пьюджет-Саунд	0,23—0,32	18
		Морская зона пляжа Сирахамы (Япония)	0,38—0,67	9
		Тихий океан	0,50	10
		Континентальный шельф близ п-ова Новая Шотландия	0,33—0,66	21
Золото				
Океан	0,011 (0,004—0,027)	Атлантический океан	0,004	7
		Гуллмар-фьорд, мелководье	0,008	15
		Адриатическое море	0,02	17
		Средиземное море	0,4	17
		Область Иберийского побережья Атлантики	2	17
		Тихий океан, близ Сан-Франциско	0,068	19
		Залив Пьюджет-Саунд и др.	0,1—0,2	2
		Прибрежные, прибойные воды Тихого океана, прибрежные воды Великобритании и воды Атлантики	0,010—0,506	8
		Фрайди-Харбор, Копалис-Бич и залив Мутиней (Вашингтон)	0—46	16

Продолжение табл. 9

Данная работа: местонахождение	Данная работа: среднее, *мкг/л* (интервал)	Местонахождение	Предшествующие исследования: концентрация, *мкг/л*	Предшествующие исследования: источник
Никель				
Океан	5,4 (0,43—43)	Северное море, Гельголанд	0,1—0,25	3
		Атлантический океан	0,13—0,37	4
Пролив Лонг-Айленд	2,1 (1,3—3,4)	Тихий океан, близ Сан-Диего (Калифорния)	0,29	4
		Гуллмар-фьорд, мелководье	0,5	15
		Тихий океан, близ Сирахамы (Япония)	0,7—0,8	9
		Архипелаг Сан-Жуан и залив Пьюджет-Саунд	1,4—2,7	12
		Тихий океан (46°16′ с.ш., 127°04′ з. д.), 0—200 *м*	2,0—3,2	12
		Баренцево море, близ залива Ярниш	3,4	14
		Черное море, 1700 *м*	4,5	14
		Черное море, Карадаг, биологическая станция	5,1	14
		Черное море, Севастопольская бухта	7,7	14
		Прибрежные воды Великобритании	1,5—6	1
Селен				
Океан	0,090 (0,052—0,12)	Северное море, Гельголанд	3,3—4,4	6
		Прибрежные воды Японии	4—6	9, 11
Пролив Лонг-Айленд	0,11 (0,10—0,12)			
Серебро				
Океан	0,29 (0,055—1,5)	Атлантический океан	0,3	7
		Гуллмар-фьорд, мелководье	0,15	15
Пролив Лонг-Айленд	(0,35—19,6)	Прибрежные воды Великобритании	0,4—2,9	1
		Тихий океан, близ Сан-Франциско	0,145	13
Скандий				
	< 0,004 (ниже определяемого предела)		0,04	5

Продолжение табл. 9

Данная работа: местонахождение	Данная работа: среднее, *мкг/л* (интервал)	Местонахождение	Предшествующие исследования: концентрация, *мкг/л*	Предшествующие исследования: источник
Гафний				
	< 0,008 (ниже определяемого предела)	Ранее не сообщалось		
Тантал				
	< 0,0025 (ниже определяемого предела)	Ранее не сообщалось		

Все величины концентраций в данной работе рассчитывались при допущении концентрации Sr = 8,1 *мг/л* при содержании Cl = 19‰.

Результаты определений Cr, Fe, Hg, U, Zn указывают на загрязненность пробы (Schutz, 1964, приложение B).

Источник	Применявшийся метод
1. Black, Mitchell, 1952	Спектрографический
2. Caldwell, 1938	Предварительное концентрирование, пробирный анализ
3. Ernst, Hormann, 1936	Спектрографический
4. Fabricand et al., 1962	Атомная абсорбционная спектроскопия необработанной воды
5. Goldschmidt, 1937	Не указан
6. Goldschmidt, Strock, 1935	Предварительное концентрирование, затем перегонка
7. Haber, 1927, 1928	Предварительное концентрирование, пробирный анализ, микрографический
8. Hummel, 1957	Нейтронная активация необработанной воды
9. Ishibashi, 1953	Предварительное концентрирование, колориметрический
10. Ishibashi et al., 1951	Предварительное концентрирование, колориметрический
11. Ishibashi et al., 1953	Предварительное концентрирование, колориметрический
12. Laevastu, Thompson, 1956	Предварительное концентрирование, колориметрический
13. Lai, Weiss, 1962	Органическое соосаждение, колориметрический с контролем радиоактивными изотопами
14. Малюга, 1945, приводится по Laevastu, Thompson, 1955	

Продолжение табл. 9

Источник	Применявшийся метод
15. I. Noddack, W. Noddack, 1940	Предварительное концентрированне, спектрографический
16. Putnam, 1953	Электролиз
17. Stark, 1943, приводится по Laevastu, Thompson, 1955	Пробирный аналнз, микрографическнй
18. Thompson, Laevastu, 1960	Предварительное концентрирование, колориметрический
19. Weiss, Lai, 1963	Органическое соосаждение, колориметрический с контролем радиоактивными изотопами
20. Weiss, Reed, 1960	Органическое соосаждение, колориметрический с контролем радиоактивными изотопами
21. Young, Smith, 1959	Эмиссионная спектрография на 20 *г* аликвотной части сухого остатка

ные соотношения свидетельствуют, что если загрязнение и существует, то оно не является простой функцией от типа используемого пробоотборного устройства.

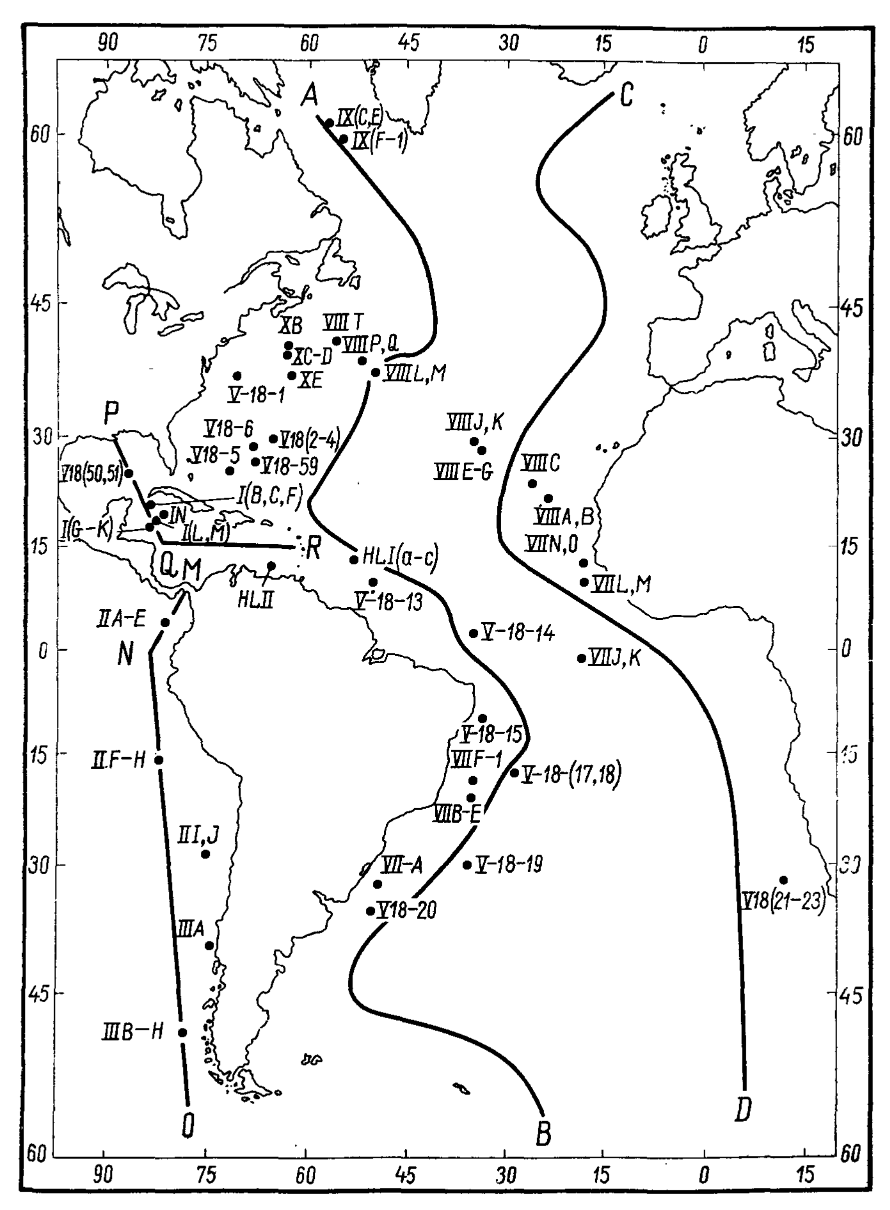
Описание полученных данных и сопоставление их с результатами предыдущих исследований

В основу краткого описания схемы регионального распределения золота, селена, сурьмы, серебра, кобальта и никеля, а также их соотношений с водными массами положено значительное число определений этих элементов. Местонахождения взятых проб показаны на рис. 3, исключение составляют несколько станций в центральной части Тихого и Индийского океанов.

Данные предыдущих исследований, посвященных золоту и серебру, если не считать работ Хабера (Haber, 1927, 1928), являются недостаточными для сопоставления их с региональными вариациями. Однако сравнение общих уровней концентрации, полученных в результате настоящих и предыдущих исследований, заслуживает внимания при оценке надежности всех имеющихся данных о рассеянных элементах.

В табл. 9 сведены средние величины и крайние значения концентраций элементов, определявшихся авторами в пробах морской воды из Атлантического, Тихого и Индийского океанов, а также в прибрежных водах пролива Лонг-Айленд. Для сравнения в таблице приведены также данные других исследователей, в порядке возрастающих величин. Табл. 10 содержит региональные средние из полученных данных.

Важно подчеркнуть, что приводимые в настоящей работе величины концентраций отражают общее, валовое содержание данного



Р и с. 3. Схематическая карта расположения точек отбора проб и профилей.

Таблица 10

Региональные средние концентрации рассеянных элементов (в *мкг/л*)

Область	Ag	Co	Ni	Sb	Se	Au
Карибское море	0,25	0,078	2,1	0,26	0,11	
Мексиканский залив	0,16	0,84	2,0	0,46		
Лабрадорское море	0,13	0,16	4,9			
Сев.-зап. Атлантика	0,19	0,21 0,15 (1)[1]	3,5	0,24	0,096	0,021
Сев.-вост. Атлантика	0,25	0,13	3,1	0,21	0,088	0,0056
Юго-зап. Атлантика	0,18	0,22 0,16 (2)	4,8	0,53 0,25 (1)	0,075	0,0036
Юго-вост. Атлантика	0,64	0,25	19,2			
Индийский океан	0,69	1,4	5,4	0,37		0,010
Центральная часть Тихого океана	0,34	0,75	20	0,51		
Восточная часть Тихого океана	0,23	0,18 0,11 (1)	5,5	0,51 0,26 (1)	0,087	
Антарктический бассейн	0,42	0,088	4,2	0,24	0,052	

[1]) Цифра, заключеиная в скобках, означает число величин, исключенных при расчете средней. В тех случаях, когда среди относительно более иизких значеиий концентраций встречается одна большая величина, исключение этой аномальной цифры может дать более представительную среднюю.

элемента в анализируемой пробе морской воды (вопрос о фильтровании рассматривался выше). Применявшийся нами метод свободен от ошибок, которые могли бы быть вследствие наличия нереакционноспособных или комплексных разностей, которые не экстрагируются комплексообразующими реагентами, использовавшимися в ряде предшествующих методов.

З о л о т о. Среднее из 12 определений золота (0,011 *мкг/л*) находится в пределах интервала величин, установленных Хабером (Haber, 1927, 1928), однако имеющихся данных недостаточно, чтобы провести намеченные им региональные различия. Хабер (Haber, 1928) показал, что в четырех пробах содержание золота после центрифугирования уменьшилось на 65%. На этом основании он считает, что золото ассоциирует с веществом, присутствующим в морской воде в виде частичек. Подобные представления привели к ошибочным результатам. Однако точность выполненных Хабером определений четырех центрифугированных проб не превосходила точности определения исходной воды. Таким образом, ассоциация золота с веществом частиц не обусловлена аналитическими вариациями применявшегося этим исследователем метода.

Установленная нашими исследованиями средняя концентрация близка к минимальному значению (0,010 *мкг/л*), определенному

Хаммелем (Hummel, 1957), который показал, что концентрации золота характеризуются тенденцией к убыванию в направлении от берега к открытому морю. Этот автор разделяет вывод Хабера о связи золота с веществом, находящимся в виде частиц. Средний коэффициент вариации для повторных анализов нефильтрованной воды, взятой на 12 станциях, согласно Хаммелю, составляет 40%; по Хаберу — этот коэффициент — 100%, а из полученных нами данных — 13% (табл. 8).

Вейсс и Лэ (Weiss, Lai, 1963) определяли концентрацию золота в пробах, взятых на одной станции в Тихом океане, в 40 милях к западу от Сан-Франциско, с точностью 4,4%. Полученная ими величина (0,068 *мкг/л*) превосходит все сделанные нами определения этого элемента.

С е л е н. На основании 23 определений селена в водах восточной части Тихого океана, Атлантики и Карибского моря средняя его концентрация равна 0,090 *мкг/л*, при небольших отклонениях от одного участка к другому (табл. 10). Эта величина является весьма низкой по сравнению с содержаниями селена в пробе воды из Северного моря — 3,8 *мкг/л* (Goldschmidt, Stock, 1935) и прибрежных водах Японии — 4—6 *мкг/л* (Ishibashi et al., 1953; Ishibashi, 1953). Последняя цифра вызывает подозрения, поскольку поправка на холостой опыт рассчитывалась при условии добавления 200 *мг* железа и 10 *мг* мышьяка, тогда как при анализе морской воды использовались 700 *мг* железа и 25 *мг* мышьяка. Если лишь половина наименьших определяемых количеств селена (50 *мкг*, как показано в статье) присутствует в холостом опыте, то определенные в образце 88,0 *мкг* могут быть отнесены за счет одного лишь холостого реагента. Результаты экспериментов с мечеными атомами, как отмечалось выше, свидетельствуют о том, что полученные в данной работе низкие величины концентраций, по всей вероятности, не являются ошибочными, что можно было бы допустить либо из-за адсорбционных потерь, либо из-за отсутствия равновесия между облученной солью и селеновым носителем.

Концентрации селена в воде пролива Лонг-Айленд (0,11 *мкг/л*) лишь незначительно превышают содержание этого элемента в Атлантическом океане, обменивающегося водой с этим проливом.

С у р ь м а. И. Ноддак и В. Ноддак (I. Noddack, W. Noddack, 1940) определили, что содержание сурьмы в водах Гуллмар-фьорда составляет примерно $<0,5$ *мкг/л*. Других определений сурьмы в морской воде, по всей очевидности, не производилось. Средняя концентрация сурьмы из всех полученных в настоящем исследовании определений (0,33 *мкг/л*) мало отличается от различных региональных средних (табл. 10). Исключения из относительно однообразного распределения сурьмы представляют высокие величины

концентраций этого элемента в Мексиканском заливе (V-18-50, рис. 11), в юго-западной Атлантике (VII F) и в Индийском океане (V-18-31). В ряде проб из Тихого океана (V-18-34, 35, 36 и II F) отмечены концентрации, значительно превышающие средние. Это указывает на то, что относительно повышенные концентрации сурьмы примечательны для юго-восточной Атлантики, Индийского и центральной части Тихого океанов, подобная картина характерна и для серебра, кобальта и никеля (см. ниже). Если эти положения справедливы, то средняя величина концентрации сурьмы для всего океана может быть выше средней, выведенной из настоящих анализов.

Несмотря на то что между сурьмой и кобальтом не существует ясной линейной корреляции, тем не менее все пробы с необычайно высокими содержаниями сурьмы отличаются также и повышенными концентрациями кобальта. Исключение составляет лишь один случай, когда чрезвычайно высокой концентрации кобальта (V-18-5) не соответствует высокое содержание сурьмы.

Серебро. Средняя из всех приведенных здесь анализов (0,29 *мкг/л*) близка к величине, определенной Хабером (Haber, 1927) для большого числа проб воды Атлантического океана (0,3 *мкг/л*), а также укладывается в те пределы колебаний концентраций этого элемента, которые отмечались рядом авторов (Lai, Weiss, 1962; I. Noddack, W. Noddack, 1940; Black, Mitchell, 1952). Следует отметить, что установленная Хабером картина распределения серебра на согласуется с данными настоящей работы (см. рис. 4 и 7). Хабер показывает, что наивысшие значения приурочены к поверхности, где содержания серебра в ряде случаев превышают 1 *мкг/л*, в то время как в глубоководных пробах они меняются в интервале весьма низких величин. Судя по данным Хабера, не существует закономерной связи ни с водными массами, ни с другими океанографическими факторами. Однако, как видно на рис. 4, в западной части Атлантического океана систематические изменения концентраций серебра весьма незначительны. В восточной же части Атлантики установлены относительно высокие величины серебра в пробах (VII N, O и VIII A—C, рис. 7), отобранных в открытом море близ западного побережья Северной Африки. Еще более высокие концентрации определены в пробах (V-18-21, 22, 23, рис. 7), характеризующих воды океана близ западного берега Южной Африки. Оба рассмотренных участка принадлежат к областям выхода на поверхность глубинных вод, характеризующихся высоким содержанием фосфата и высокой органической продуктивностью (Harvey, 1955). Кроме того, корреляция содержаний серебра с этими факторами указывает на связь этого элемента с органическими компонентами.

Различия между концентрациями серебра соответственно к западу и востоку от Срединно-Атлантического хребта отчетливо подчеркиваются частотной гистограммой (см. рис. 10). Для обоих регионов наиболее часто встречающиеся концентрации серебра меняются в пределах 0,16—0,25 *мкг/л*; однако к востоку от этого хребта примерно в одной трети образцов величины содержаний этого элемента превышают 0,40 *мкг/л*, в то время как к западу от этого хребта ни в одной из проб не обнаружено более высоких значений. Среднее содержание серебра к востоку от хребта примерно вдвое выше концентраций Ag в пробах, отобранных в относительно более западных областях. В среднем эта разница является значительной при 95%-ном уровне достоверности, подсчитанном по методу проверки суммы рангов (Dixon, Massey, 1957, p. 289).

Весьма велико содержание серебра в водах Индийского океана (см. рис. 14, табл. 10). Самое высокое значение концентрации (1,5 *мкг/л* в пробе V-18-25) обнаружено на глубине 3000 *м*. Однако три других высоких значения связаны с водами, поступающими в Индийский океан с юго-востока. Из этих трех проб наивысшая концентрация определена в поверхностной воде (V-18-29), тогда как две другие характеризуют воды, проходящие с северо-запада к западу-северо-западу вдоль поверхности 27,20σ_t[1] (Rochford, 1958). Несколько более низкие величины (V-18-24, 27) установлены к северо-западу от зоны тропической конвергенции. Приблизительно подобная картина распределения наблюдается и для кобальта; однако ни один из рассматриваемых элементов не охарактеризован достаточным числом анализов, на основании которых можно было бы выяснить причину наблюдаемых вариаций.

Пять определений, сделанных для вод Тихого океана, указывают на слабое увеличение концентраций серебра с глубиной в центральной части этого бассейна (см. рис. 21). И хотя подобная тенденция не была установлена в самой северной станции восточного Тихоокеанского профиля (см. рис. 16), однако относительно высокие значения содержаний наблюдались в водах антарктического происхождения в самой южной станции, расположенной в открытом море, близ западного побережья Чили. Это район восходящих течений, с высоким содержанием питательных веществ и большой органической продуктивностью. Эти особенности сближают его с двумя другими районами высоких концентраций серебра, которые, как уже отмечалось, находятся близ западного побережья Африки.

Показанная на рис. 18 схема распределения серебра в проливе Лонг-Айленд соответствует общей картине циркуляции, описанной

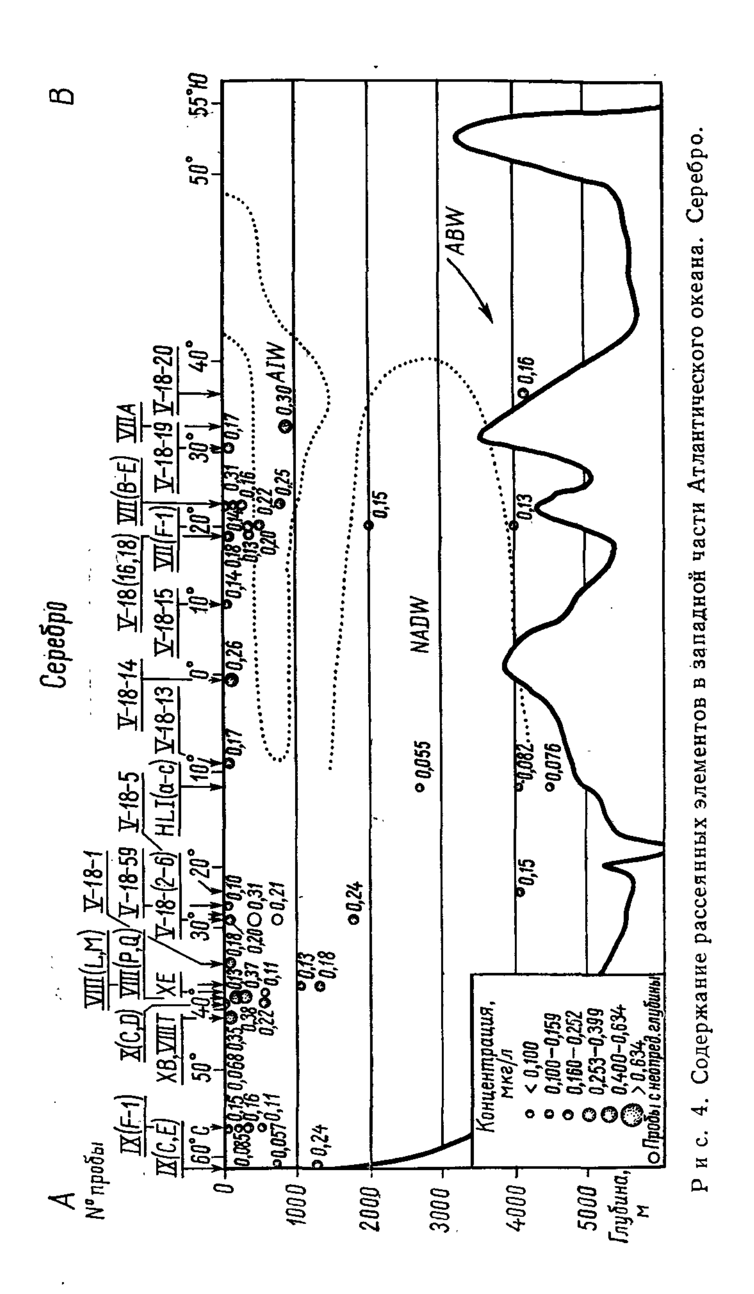
[1] σ_t — условная плотность морской воды при температуре *t*.— *Прим. перев.*

Райли (Riley, 1956). Воды с низкой соленостью, очевидно, заражаются серебром, выносимым реками штата Коннектикут с северного берега залива. При этом происходит образование кругового течения, направленного против часовой стрелки в западном конце пролива. Этим можно объяснить промежуточные величины концентраций близ южного берега. Рассматриваемые воды рассеиваются на поверхности, частично перемешиваются, при этом происходит разбавление концентраций серебра. Затем эти воды выходят из залива на восток, замещаются морскими водами, проходящими ниже 10 *м*, в которых концентрация серебра близка к водам Северной Атлантики. Имеется лишь одна проба, которую трудно объяснить известной схемой циркуляции (донная вода, взятая на станции 5). Возможно, что высокая величина концентрации в этой пробе указывает на регенерацию при взаимодействии с донными осадками (Райли, личное сообщение). Однако прежде чем придавать этому факту какое-либо значение, необходимо получить повторное подтверждение этой величины концентрации.

К о б а л ь т. Определенные в настоящей работе интервалы изменений концентраций кобальта не выходят за пределы ранее установленных различными авторами величин (Ishibashi, 1953; Ishibashi et al., 1951; Weiss, Reed, 1960; Thompson, Laevastu, 1960; Young, Smith, 1959). И хотя общее среднее содержание кобальта составляет 0,27 *мкг/л*, эта цифра не имеет серьезного значения в связи с значительными региональными изменениями концентраций этого элемента.

Самые низкие концентрации кобальта обнаружены в Карибском районе (см. рис. 11), где среднее содержание составляет 0,078 *мкг/л*. Резким контрастом таким низким концентрациям кобальта представляются две пробы воды из Мексиканского залива (V-18-50, 51) с весьма высокими содержаниями этого элемента. В тех же двух пробах определены также высокие значения сурьмы, как уже упоминалось выше, но серебро и никель не отличаются сколь-либо повышенными величинами концентраций.

В западной Атлантике содержания кобальта меняются от 0,10 до 0,15 *мкг/л*. Однако к северу от экватора было отобрано три пробы (рис. 5, пробы IX G, V-18-5, 6), выходящие по величинам концентраций кобальта за эти пределы. Такие высокие значения пока еще слишком немногочисленны, чтобы, основываясь на них, можно было бы строить какие-либо схемы распределения. Важно лишь подчеркнуть, что повышенные концентрации сопровождаются высокими содержаниями никеля. Сопоставление величин кобальта и никеля в этих пробах с некоторыми определениями вод Северной Атлантики, независимо проводившимися Гудзоновскими лабораториями Колумбийского университета, рассматриваются ниже при



Р и с. 4. Содержание рассеянных элементов в западной части Атлантического океана. Серебро.

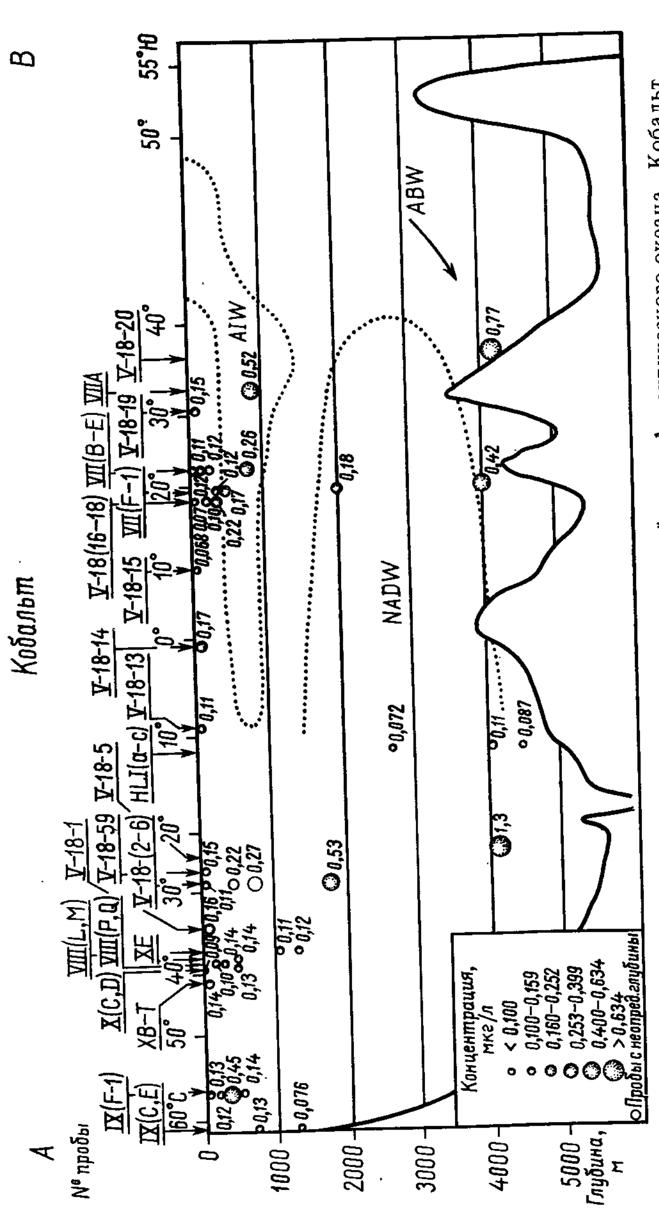


Рис. 5. Содержание рассеянных элементов в западной части Атлантического океана. Кобальт.

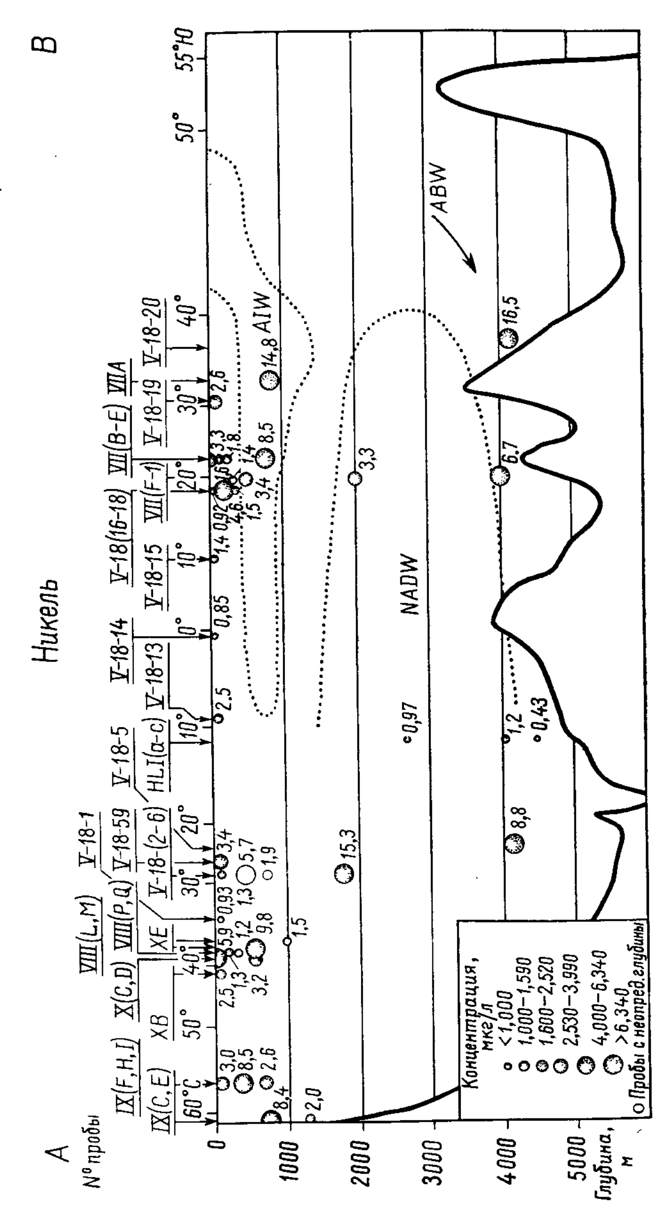
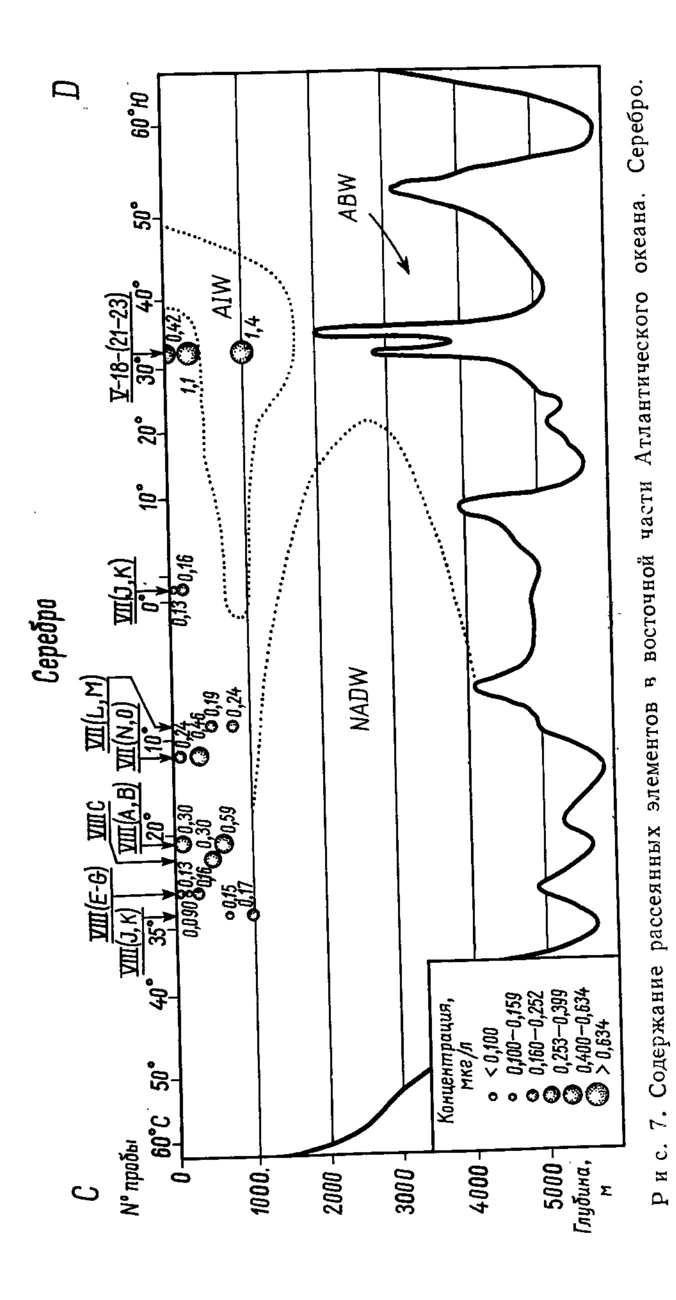
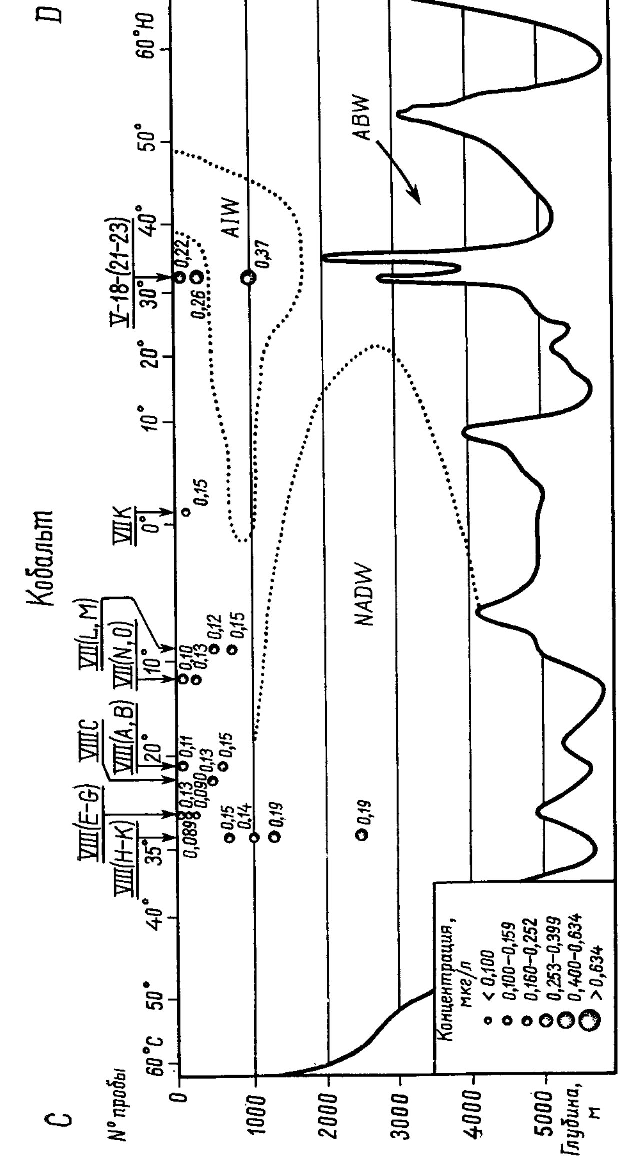


Рис. 6. Содержание рассеянных элементов в западной части Атлантического океана. Никель.



Р и с. 7. Содержание рассеянных элементов в восточной части Атлантического океана. Серебро.



Р и с. 8. Содержание рассеянных элементов в восточной части Атлантического океана. Кобальт.

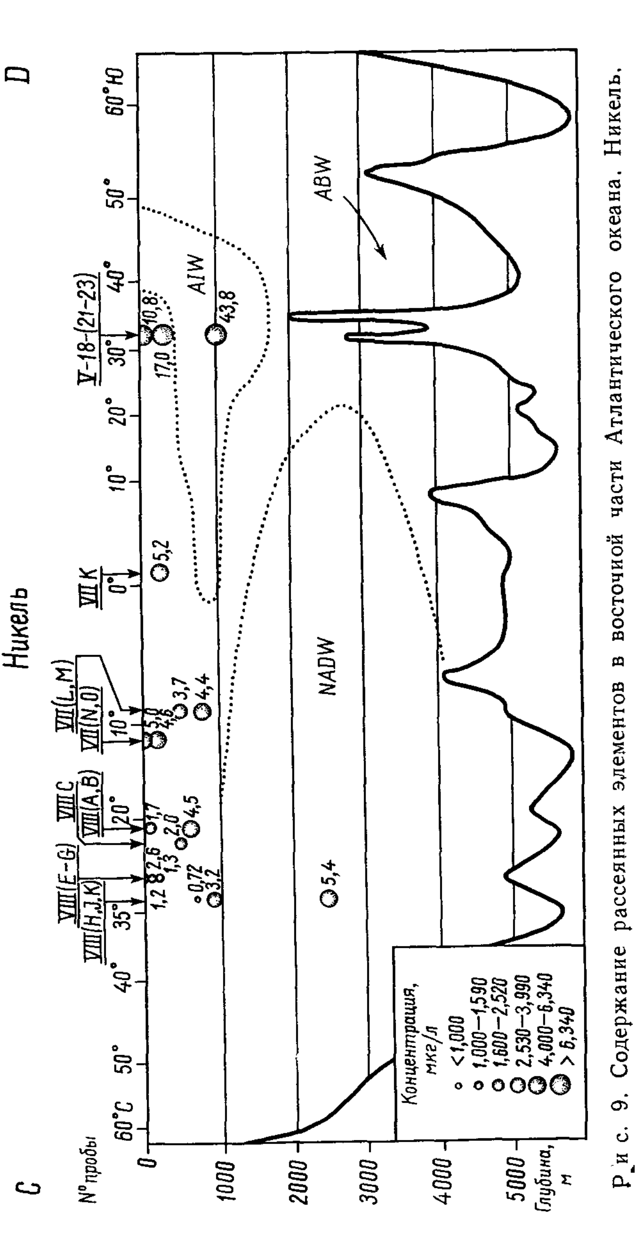


Рис. 9. Содержание рассеянных элементов в восточной части Атлантического океана. Никель.

описании никеля. К югу от экватора все относительно высокие величины никеля ассоциируют с водами антарктического происхождения (см. рис. 5), к северу наблюдается тенденция к уменьшению концентраций.

В восточной Атлантике концентрации кобальта меняются примерно в тех же пределах, что и в западной части океана. Исключение составляют не столь высокие величины, связанные с антарктической промежуточной водой. Кроме того, к северу от экватора также не установлено никаких исключительно высоких концентраций. Для кобальта (как и для никеля; см. рис. 9) намечается общая тенденция увеличения содержаний с глубиной и в южном направлении. Однако для уверенного доказательства подобного характера изменений следует отобрать большее число глубоководных проб.

Наиболее высокие концентрации кобальта при настоящих исследованиях были установлены в Индийском океане, о чем упоминалось при рассмотрении поведения серебра. Несколько высоких величин содержания кобальта было также определено в центральной части Тихого океана (табл. 5), однако, если судить по распределению этого элемента, восточная часть Тихого океана в значительной мере схожа с Карибским морем и с Северной Атлантикой (рис. 17). В восточной части Тихого океана распределение кобальта качественно близко к описанным выше изменениям концентраций серебра, однако в общем наблюдаемые изменения выражены не столь отчетливо.

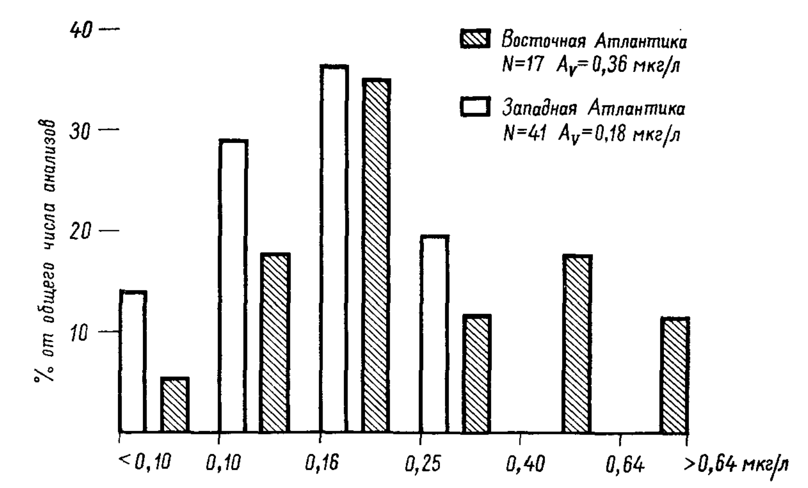


Рис. 10. Распределение частот концентраций серебра в восточной и западной частях Атлантического океана.

N — число анализированных проб; A_V — среднее содержание в мкг/л.

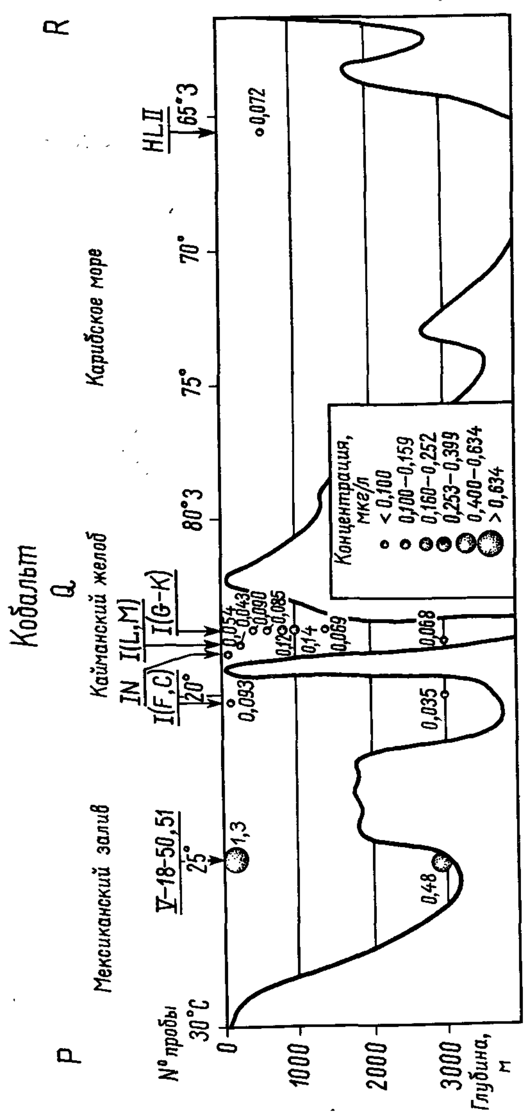


Рис. 11. Содержание рассеянных элементов в Карибском море и Мексиканском заливе. Кобальт.

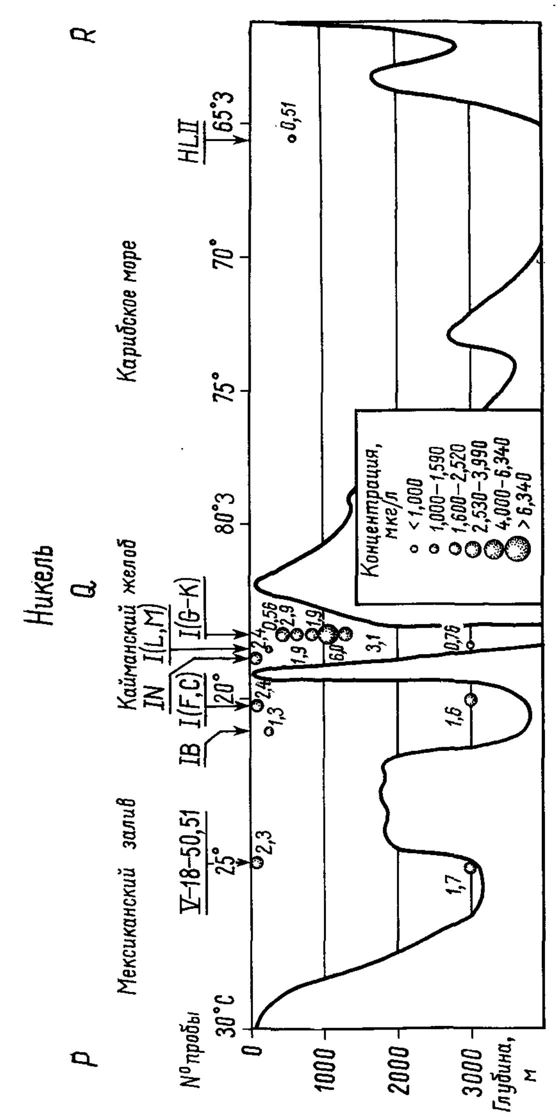


Рис. 12. Содержание рассеянных элементов в Карибском море и Мексиканском заливе. Никель.

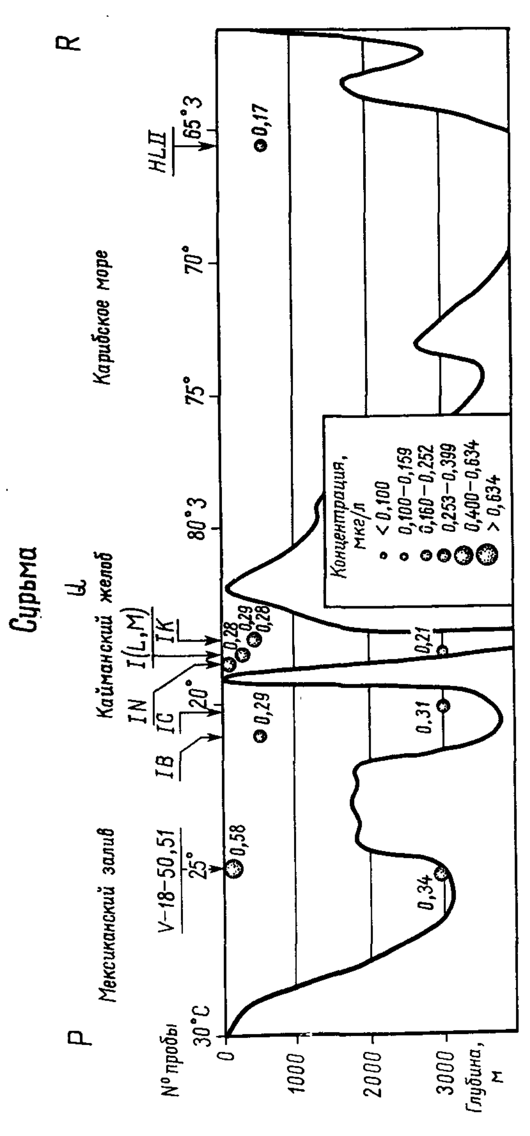


Рис. 13. Содержание рассеянных элементов в Карибском море и Мексиканском заливе. Сурьма.

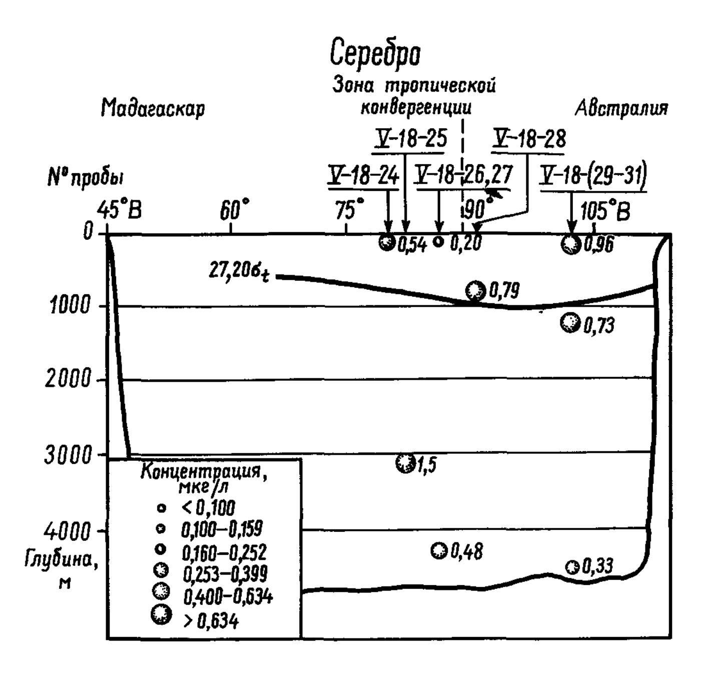


Рис. 14. Содержание рассеянных элементов в Индийском океане. Серебро.

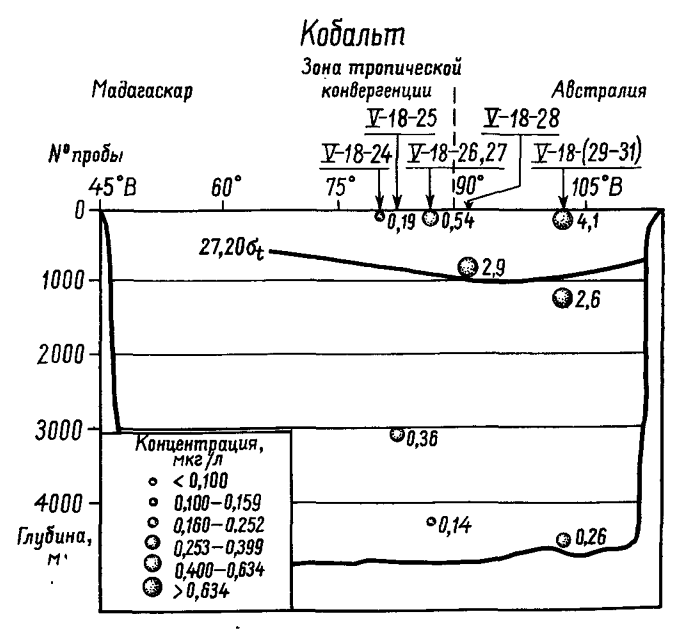


Рис. 15. Содержание рассеянных элементов в Индийском океане. Кобальт.

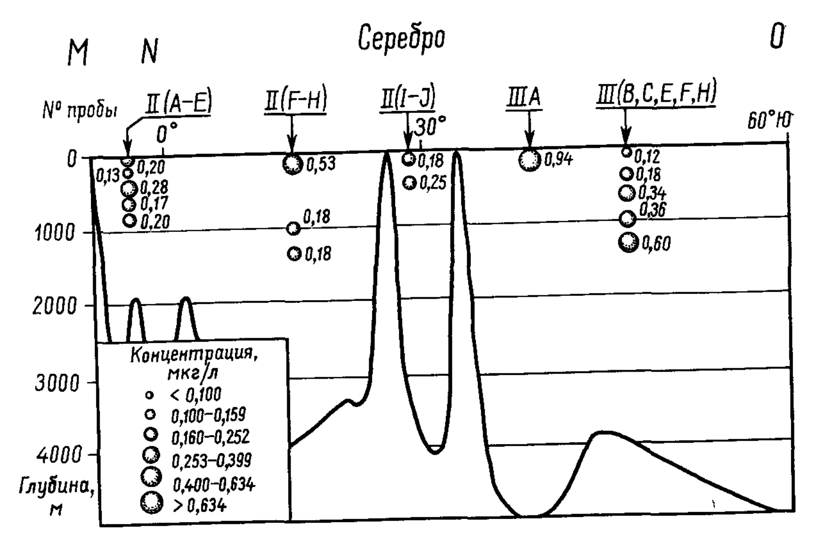


Рис. 16. Содержание рассеянных элементов в восточной части Тихого океана. Серебро.

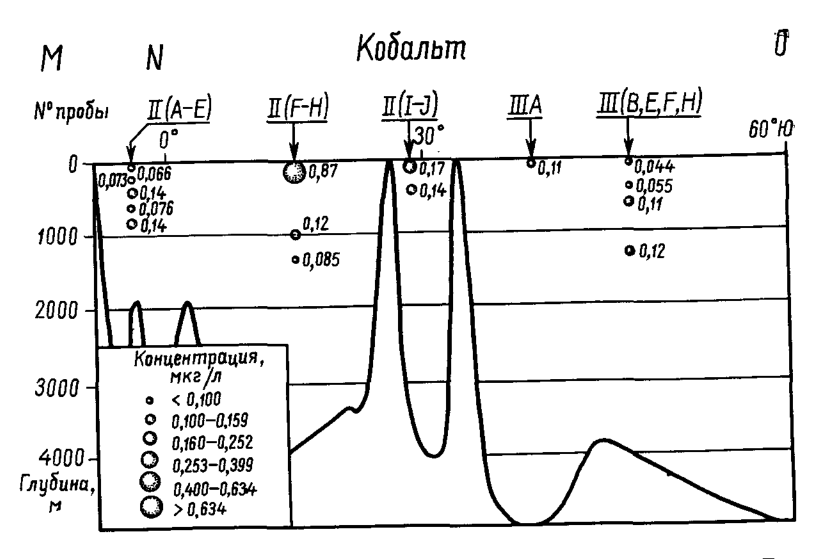


Рис. 17. Содержание рассеянных элементов в восточной части Тихого океана. Кобальт.

Концентрации кобальта в проливе Лонг-Айленд (рис. 18) слабо отклоняются от средней величины 0,048 *мкг/л*, что несколько ниже минимальных значений, наблюдавшихся в открытом море.

Никель. Предыдущие определения никеля в морской воде (табл. 9) подразделяются на две категории. Ряд авторов (Ernst, Hörmann, 1936; I. Noddack, W. Noddack, 1940; Fabricand et al., 1962) определил, что концентрация никеля в морской воде составляет величину порядка нескольких десятков микрограммов на литр; авторы настоящей статьи, а также некоторые другие исследователи (Малюга, 1945; Black, Mitchell, 1952; Laevastu, Thompson, 1955) определяют содержание этого элемента величиной порядка нескольких микрограммов на литр. В работе Ливасту и Томпсона (Laevastu, Thompson, 1956) показана несостоятельность величин, полученных Ишибаши (Ishibashi, 1953). Эти авторы обнаружили, что аммиак, вводимый при соосаждении с гидроокислами железа, связывает в промежуточные комплексы значительное количество никеля, что в результате дает заниженные величины. Опубликованные данные о константах устойчивости никель-аммонийных комплексов указывают, что при уровне концентрации порядка микрограммов на литр более 90% никеля присутствует в форме комплексных ионов. Последнее, очевидно, имело место в тех экспериментальных условиях, при которых работал Ишибаши. Если же определительская работа проводилась с более высокими концентра-

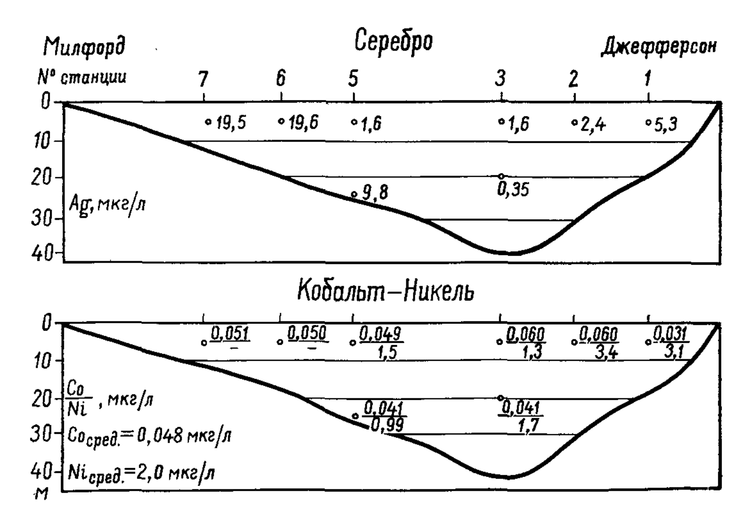


Рис. 18. Содержание рассеянных элементов в проливе Лонг-Айленд.

циями никеля, то применение метода соосаждения окислами железа дало бы известные из литературы результаты. Таким образом, этот метод не может быть применим к системе с морской водой. Подобные критические замечания относятся и к заниженным величинам никеля, определенным Эрнстом и Хёрманном (Ernst, Hörmann, 1963), поскольку эти авторы применяли сульфид аммония в качестве осадителя.

Данные Фабриканда (Fabricand et al., 1962) примечательны своей однородностью и низкими величинами концентраций. Эти авторы определили, что содержания никеля меняются в интервале 0,13—0,37 *мкг/л* в одной пробе воды из Тихого океана, нескольких — из Атлантики и Карибского моря, причем в последнем случае пробы отбирались с глубин до 500 *м*. Нами были получены от доктора Фабриканда из Гудзоновских лабораторий 4 пробы (HL I a, b, c, HL II) для проведения активационного анализа. В табл. 5 приведены результаты определений в них серебра, кобальта, никеля и сурьмы.

Величины концентраций интересующих нас элементов в этих пробах относятся к числу самых низких значений, полученных для других карибских проб. Следует, однако, оговориться, что такое сопоставление не является непосредственным, поскольку станции отбора проб удалены одна от другой на значительные расстояния (см. рис. 3). Вуст (Wust, 1957, фиг. 2 и 4) показал, что картина циркуляции и океанографические условия, в которых находились станции Гудзоновских лабораторий, существенно отличались от тех условий, в которых отбирались пробы при проводившемся нами исследовании в Северной Атлантике. Наиболее тесное сопоставление может быть проведено для анализов вод, выполненных активационным методом и методом атомной адсорбционной спектроскопии. То есть это относится к пробам V-18-2, 3, 4 настоящего исследования и к определениям никеля с глубин 130 и 300 *м*, взятым на станциях между меридианами 31°47′ и 65°11′ з. д. Фабрикандом (Fabricand et al., 1962). Если, согласно этим авторам, концентрации никеля соответственно составляют 0,16 и 0,24 *мкг/л*, то результаты активационного анализа относительно выше: 1,3 *мкг/л* для поверхностной пробы и 5,7 и 1,9 *мкг/л* для проб, взятых с глубин в несколько сотен метров. В настоящее время довольно трудно объяснить имеющиеся различия между этими определениями. Необходимо продолжить работы, чтобы решить, отражают ли эти различия действительное положение, либо они связаны с иным способом отбора проб и хранения, либо это систематическая ошибка анализа.

В результате проведенных работ установлено, что в Карибском море существуют самые низкие концентрации никеля и кобальта. Однако в отличие от высоких содержаний кобальта в пробах вод Мексиканского залива величины содержания никеля там сравнительно невысокие. В водах западной Атлантики (см. рис. 6) картина распределения никеля довольно точно соответствует распределению кобальта. Несколько повышенными значениями отличаются глубоководные пробы (V-18-2, 3, 5, 6), а низкими концентрациями — пробы, отобранные Гудзоновскими лабораториями. В водах антарктического происхождения вновь наблюдались высокие содержания. И действительно, в одной из проб вод, отчетливо связанных с Антарктическим бассейном (V-15-21), концентрации никеля являются самыми высокими из полученных в этом исследовании. Можно считать, что между кобальтом и никелем существует качественная корреляция, но вариации не являются линейно-пропорциональными. Несмотря на изменчивость величин концентрации никеля в водах Индийского океана, они сравнительно невелики. Однако в центральной части Тихого океана отмечаются весьма высокие содержания никеля, а наблюдаемые вариации, очевидно, не имеют, систематического характера.

Другие элементы. Выше указывалось, что в имеющихся пробах морской воды было успешно проведено радиохимическое разделение, но при этом не были получены достаточные для измерений активности. И несмотря на то что цирконий удавалось обнаружить, активность этого элемента является результатом побочного расщепления урана. Были проведены определения рубидия, цезия, бария, результаты которых рассматриваются в других публикациях (Bolter, Turekian, Schutz, 1964). Выполнены также определения ртути, хрома, цинка, железа и урана, однако полученные слишком высокие величины указывают на возможное загрязнение пробы. Величины концентраций этих элементов и вопросы возможного внесения примесей в пробы рассматриваются в других статьях (Schutz, 1964).

Обобщенные результаты

Были разработаны методы нейтронного активационного анализа для определения содержания 18 малых элементов в морской воде. Однако в результате активационной интерференции, неадекватной чувствительности, которая связана либо с низкими концентрациями, либо с загрязнением пробы посторонними примесями, в морской воде уверенно определялись лишь 9 элементов. В других публикациях рассматриваются результаты определений рубидия, цезия и бария (Bolter, Turekian, Schutz, 1964). В настоящей работе изложены полученные данные для золота, селена, сурьмы, серебра, кобальта и никеля.

Полученные результаты для золота, серебра и кобальта согласуются с предыдущими определениями. Для сурьмы впервые были выполнены количественные определения в морской воде, которые соответствуют ранее установленному верхнему пределу содержаний этого элемента. Полученные концентрации селена значительно меньше величин, определенных предыдущими исследованиями. Опубликованные цифры для никеля подразделяются на две категории, различающиеся порядком величин концентраций. Полученные результаты в общем согласуются с относительно большими из ранее известных величин.

К сожалению, не было получено достаточное число анализов золота, чтобы можно было обсуждать региональные вариации этого элемента, относительным постоянством отличаются сурьма и селен, но возможно, что бóльшее количество определений поможет вскрыть значительные региональные вариации обоих элементов, в частности сурьмы.

Концентрации серебра, кобальта и никеля характеризуются примечательными региональными изменениями. И хотя между этими элементами нет отчетливой линейной корреляции, тем не менее в отдельных местах между ними существует качественная ассоциация. Для всех рассеянных элементов отмечается общая тенденция, согласно которой в Индийском океане и центральной части Тихого океана, а также в водах антарктического происхождения наблюдаются высокие их концентрации. В водах Южной Антлантики, движущихся в северном направлении, концентрации определявшихся рассеянных элементов значительно выше или нередко равны сравнительно с водами, проходящими в южном направлении.

Характер изменения концентраций рассматриваемых элементов, иногда связанных корреляционно, иногда независимых, указывает, что содержание каждого отдельного элемента является функцией локального процесса поступления и выноса, который может различаться и для элементов и для отдельных местонахождений.

В районах восходящих течений концентрации рассеянных элементов нередко бывают относительно высокими, что указывает на преобразование концентраций вследствие органической деятельности.

Несмотря на то что континентальные воды могут поставлять рассеянные элементы в океан, пример пролива Лонг-Айленд свидетельствует о действии механизмов удаления элементов в прибрежных условиях, вследствие чего их концентрации понижаются ниже уровня величин, характерных для вод открытого океана.

В свете приведенных сведений в следующем разделе работы обсуждаются вопросы, касающиеся механизма привноса и удаления элементов. С учетом океанографических и геохимических данных сделана попытка выделить основные факторы, контролирующие морской баланс рассеянных элементов.

БАЛАНС РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОКЕАНАХ

Процессы поступления и удаления

При исследовании распределения рассеянных элементов в морской воде основная задача состоит в том, чтобы выяснить относительную важность процессов, воздействующих на распределение концентраций этих элементов. В табл. 11 перечислено 6 процессов, контролирующих концентрацию рассеянных элементов в океане. Ниже производится оценка каждого из таких процессов на основе имеющихся данных о рассеянных элементах.

Речной сток

Географическое распределение участков разгрузки рек весьма неравномерно относительно океанов, куда поступает материал континентального стока (Lyman, 1959). Судя по оценкам мирового континентального стока (Livingstone, 1963), в области Атлантического океана, расположенные севернее 10° ю. ш., и прилежащие водоемы районов Средиземноморья поступает примерно 65% всего континентального стока и 60% всех растворенных веществ. Но эта область составляет лишь 17% всего объема океанов (Sverdrup, Johnston, Fleming, 1942); при расчете принималось, что часть Атлантического океана, расположенная к югу от 10° ю. ш., составляет одну треть всего объема Атлантического океана. Из приведенных цифр следует, что оставшиеся 40% растворенных веществ приходятся на 83% всего объема океанов. Из этих соотношений очевидно также, что данное количество растворенных веществ должно воздействовать на воды Северной Атлантики примерно в 7 раз сильнее, чем на остальные массы вод Мирового океана. Таким образом, согласно этому первому приближению относительно высокую концентрацию рассеянных элементов в Северной Атлантике можно было бы объяснить, приняв разгружающийся речной сток за основного поставщика рассеянных элементов в Мировой океан и допустив одновременно, что процессы удаления элементов действуют по направлениям океанских течений.

Однако полученные в результате этих исследований данные показывают, что такого градиента концентраций не существует (табл. 10). В действительности воды Северной Атлантики отличаются относительно низкими концентрациями кобальта, никеля и в меньшей мере серебра по сравнению с Индийским и Тихим

Таблица 11

Возможные механизмы, контролирующие концентрацию рассеянных элементов в океане

А. Поступление рассеянных элементов в океан

1. Речной сток. Продукты разрушения выветрелых пород переходят в раствор либо переносятся в море в виде частиц. Растворенный материал плюс вещество частиц, претерпевающее частичное растворение, перемешиваются затем с морской водой и рассеиваются океанскими течениями.

2. Глубоководный сток:
а) подводный вулканизм сопровождается металлоносными газовыми эманациями и гидротермальными растворами, выносящими различные вещества. В результате взаимодействия с морской водой вещество гидротермальных растворов преобразуется и происходит выделение содержащихся в них рассеянных элементов;
б) подводное изменение пород либо растворы, содержащие невулканогенные вещества, могут также воздействовать на выделение из пород имеющихся рассеянных элементов.

3. Поступление элементов из прибрежноморских областей:
а) материал, перенесенный ветром;
б) антарктическое оледенение:
невыветрелый, тонко измельченный материал пород, состав которых предположительно соответствует среднему составу земной коры, поступает в Южный океан вследствие ледового стока с Антарктического континента. Вначале он попадает в обычные прибрежные условия, где перемешивается с принесенным реками материалом. Этот материал растворяется либо разлагается вследствие деятельности диатомовых водорослей. В любом случае кремнезем фиксируется диатомовыми, а остальные элементы переходят в раствор и через циркуляционную систему антарктических вод попадают далее в Мировой океан [1]).

Б. Удаление рассеянных элементов из океана

1. Удаление элементов в прибрежных условиях: при движении водных масс речного происхождения у берегов на их пути к океану. Выведение металлов может происходить в результате гидролиза, вследствие осаждения в виде сульфидов либо вследствие органической деятельности. Когда морские воды попадают в подобные условия, из них могут удаляться рассеянные элементы, что в конечном счете приводит к сокращению общего содержания рассматриваемых элементов в океанах.

2. Удаление элементов в условиях глубокого моря: растворенные рассеянные элементы выводятся из морской воды в результате осаждения, органической фиксации либо адсорбции материалом частиц, что в конечном счете приводит к общему седиментационному удалению элементов из системы.

Продолжение табл. 11

В. Изменение концентрации внутри бассейнов
Удаление рассеянных элементов в восходящих водах происходит вследствие высокой органической активности, характерной для этих зон. После гибели организмов их остатки попадают в восходящие течения. В результате разложения органических остатков выделяются и переходят в воду заключенные в них рассеянные элементы. Затем эти элементы вновь возвращаются в зону высокой органической активности. В последней происходит дальнейшее нарастание концентраций до достижения устойчивого состояния. Таким образом, для образования единичной зоны относительно высокой концентрации рассеянных элементов во многих случаях совершенно нет никакой необходимости допускать привнос или выведение элементов из океана в целом.

---

[1]) Мысль о том, что в антарктические воды может поступать материал (в частности кремнезем) в результате измельчения пород под крупными ледниками Антарктического континента, по-видимому, была впервые высказана Свердрупом в форме личного сообщения Куперу (L. H. N. Cooper, «J. Mar. Biol. Ass.», U. K., 30, 1952, p. 511—526). Однако авторы полагают, что в отношении других элементов подобные соображения ранее не высказывались.

океанами и Южной Атлантикой. Более того, воды Южной Атлантики, движущиеся в северном направлении, характеризуются более высокими концентрациями элементов, чем воды, идущие из Северной Атлантики на юг. При этом важно подчеркнуть, что существенный перенос материала в Северную Атлантику осуществляется водами из южной части этого океана; в несколько меньших количествах в Северную Атлантику поставляются вещества водами, проходящими через Берингов пролив и далее через внутренние арктические моря.

Прежде чем принять наблюдаемые градиенты концентрации как свидетельство того, что реки не являются значительными поставщиками кобальта, никеля и серебра в морскую воду, следует рассмотреть два альтернативных варианта объяснений имеющихся данных: 1) градиент концентраций образован в результате неполного перемешивания и 2) концентрация рассеянных элементов в реках неоднородна.

1) Если время смешения океанских вод является продолжительным по сравнению со скоростями испарения и разгрузки рек, то наблюдаемый градиент концентраций можно было бы объяснить как результат несоответствия испарения и речной разгрузки для различных участков океана. Если такое несоответствие играет важную роль, то оно должно было бы сказаться как на составе основных солей, так и на рассеянных элементах. Однако концентрация основных солей остается постоянной по всему Мировому океану, а это в свою очередь свидетельствует, что скорости смешения малы по сравнению со скоростью испарения.

Подобная модель скоростей смешения, очевидно, является чрез-

мерно упрощенной. Если процессы органического связывания и последующего удаления рассеянных элементов из впадающих в Северную Атлантику вод препятствовали перемешиванию этих элементов, как это наблюдалось для фосфора (Harvey, 1955), то в этом случае в океанский бассейн могли поступать дополнительные порции принесенного реками материала. Но в то же время основная часть имеющихся рассеянных элементов многократно участвовала в этом цикле. Имеющиеся материалы не позволяют полностью зачеркнуть возможную эффективность процессов органического связывания. Однако трудно также считать, что в данном случае этот процесс имеет серьезное значение. В частности, подсчитано, что организмы концентрируют кобальт, никель и серебро в 10—1000 раз слабее, чем они способны концентрировать фосфор — основной органический компонент (Krauskopf, 1956; Black, Mitchell, 1952; I. Noddack, W. Noddack, 1940). Относительные различия в органическом поглощении элементов проявляются в резком возрастании их концентраций с глубиной, что характерно для фосфора. Для рассеянных элементов подобные изменения концентраций наблюдаются лишь в областях самой высокой органической продуктивности.

2) Наблюдаемые градиенты концентраций отмечаются также в тех случаях, когда количество рассеянных элементов в реках, находящихся за пределами водосборной области Северной Атлантики, семикратно превышает содержание этих элементов в реках данной области водосбора. И хотя сведения о содержании серебра, кобальта и никеля в реках довольно отрывочны и малонадежны, однако все же никто до сих пор еще не высказался о существовании такого несоответствия. Поскольку материалов, подтверждающих подобную точку зрения, нет, мы считаем, что переносимый реками растворенный материал не имеет значения для общего морского баланса, по крайней мере для кобальта и никеля. Для баланса серебра этот процесс играет второстепенную роль. Такой вывод подтверждается данными о значительном удалении элементов в прибрежноморских условиях, о чем указывалось выше.

Однако не исключено, что речной сток может оказаться важным фактором для баланса таких элементов, как рубидий и цезий (Bolter, Turekian, Schutz, 1964) и, вероятно, селен, поскольку для них не установлено значительных региональных изменений.

Глубоководный сток: источники веществ, связанных с подводным вулканизмом

В результате подводной вулканической деятельности рассеянные элементы могут приноситься в области глубокого моря как при непосредственном поступлении металлоносных гидротермальных растворов, так и вследствие реакции эруптивных материалов с морской водой.

Основываясь на анализе петрографических и химических характеристик марганцевых конкреций Тихого океана, Аррениус и Бонатти (Arrhenius, Bonatti, 1964), Бонатти и Нейаду (Bonatti, Nayudu, 1964) попытались наметить критерии, при помощи которых можно было бы отличать различные способы образования конкреций. Эти авторы считают, что конкреции центральной части Тихого океана, характеризующиеся неупорядоченной Mn(IV) — — Mn(II) смешанно-слойной структурой и высокими концентрациями никеля, меди, кобальта, свинца и цинка, являются продуктами быстрого осаждения марганца, поставляемого в результате взаимодействия морской воды и продуктов подводных извержений. И напротив, конкреции, сложенные в высокой степени упорядоченной MnO_2 при низких концентрациях рассеянных элементов, встречающиеся вдоль восточного побережья Тихого океана, образовывались вследствие относительно медленного осаждения марганца из растворов, происхождение которых связано либо с континентальным стоком, либо, по всей вероятности, с отдаленными вулканическими источниками. Описывая распределения кобальта, эти авторы показали, что марганцевые конкреции Тихого океана с отношениями Mn/Co более 300 встречаются относительно близко к берегу. Из этого был сделан вывод о происходившем во время осаждения геохимическом отделении марганца от кобальта.

На рис. 19 показано, по данным Меро (Mero, 1961, 1962), содержание кобальта в марганцевых конкрециях, а также концентрация этого элемента в водах Тихого океана на основе проведенных нами исследований. Минимальные концентрации кобальта в морской воде обнаружены вдоль западного побережья Южной Америки, что соответствует самым низшим концентрациям этого элемента в марганцевых конкрециях. И напротив, относительно высокие величины кобальта в морской воде центральной части Тихого океана весьма близко совпадают с районом наиболее высоких содержаний кобальта в марганцевых конкрециях. Примерно такие же соотношения, хотя и менее отчетливо выраженные, показаны для никеля (рис. 20). В водах Тихого океана концентрация серебра лишь незначительно превышает среднее значение для Мирового океана, а концентрация этого элемента во всех марганцевых конкрециях исключительно мала. Если даже материал и поступал из вулканогенного источника, то серебро вряд ли тем же способом поставлялось в этот участок океана. В трех пробах тихоокеанской воды были определены относительно высокие концентрации сурьмы, которая, по-видимому, связана с подводным вулканизмом.

Бонатти и Нейаду (Bonatti, Nayudu, 1964) описывают измененный палагонитовый материал, обедненный рассеянными элементами. Этот факт также можно рассматривать как свидетельство в пользу того, что вулканический материал может быть источником рассеянных элементов в глубоких морских бассейнах. Совершенно очевидно, что свежий вулканический материал неустойчив на дне океана. Кроме того, вещество взвешенных частиц также преобразуется при взаимодействии с морской водой, в результате чего происходит выделение некоторых количеств содержащихся в них рассеянных элементов.

В настоящее время испытывается резкий недостаток информации, которая позволила бы количественно оценить важность подводной вулканической деятельности либо изменения материала взвешенных частиц в качестве механизмов, поставляющих в океан рассеянные элементы. Однако выявлена качественная ассоциация, суть которой в том, что в тех случаях, когда в донных осадках имеются признаки вулканического происхождения рассеянных элементов, то и в покрывающих эти осадки водах также наблюдаются относительно высокие концентрации соответствующих элементов. Подобные соотношения показывают, что подводный вулканизм является основным источником по крайней мере для кобальта и никеля в центральной части Тихого океана. Вполне возможно, что подводный вулканизм действительно оказал значительное влияние на баланс этих элементов во всем океане.

Поступление веществ при движении водных масс в прибрежных условиях

Материал континентов переносится ветром и льдом в глубокие участки океана, не испытывая при этом каких-либо химических преобразований в прибрежных условиях.

Ветровой перенос. Во многих глубоководных осадках легко можно различить примесь эолового материала (Rex, Goldberg, 1963; Bonatti, 1963; Biscaye, 1964). Однако скорость поступления эоловых компонентов весьма низкая (Biskaye, 1964; Turekian, 1964), и они, в сущности, не влияют на концентрацию рассеянных элементов в морской воде. В изучении баланса рассеянных элементов в море можно успешно использовать атмосферные, искусственно созданные человеком радиоактивные изотопы, которые, растворяясь в морской воде, способны сыграть роль меченых атомов, однако относительная доля ассоциирующих с ними стабильных изотопов невелика.

Ледовый перенос. До последнего времени механизм скрытого поступления веществ в океан, или, иными словами, про-

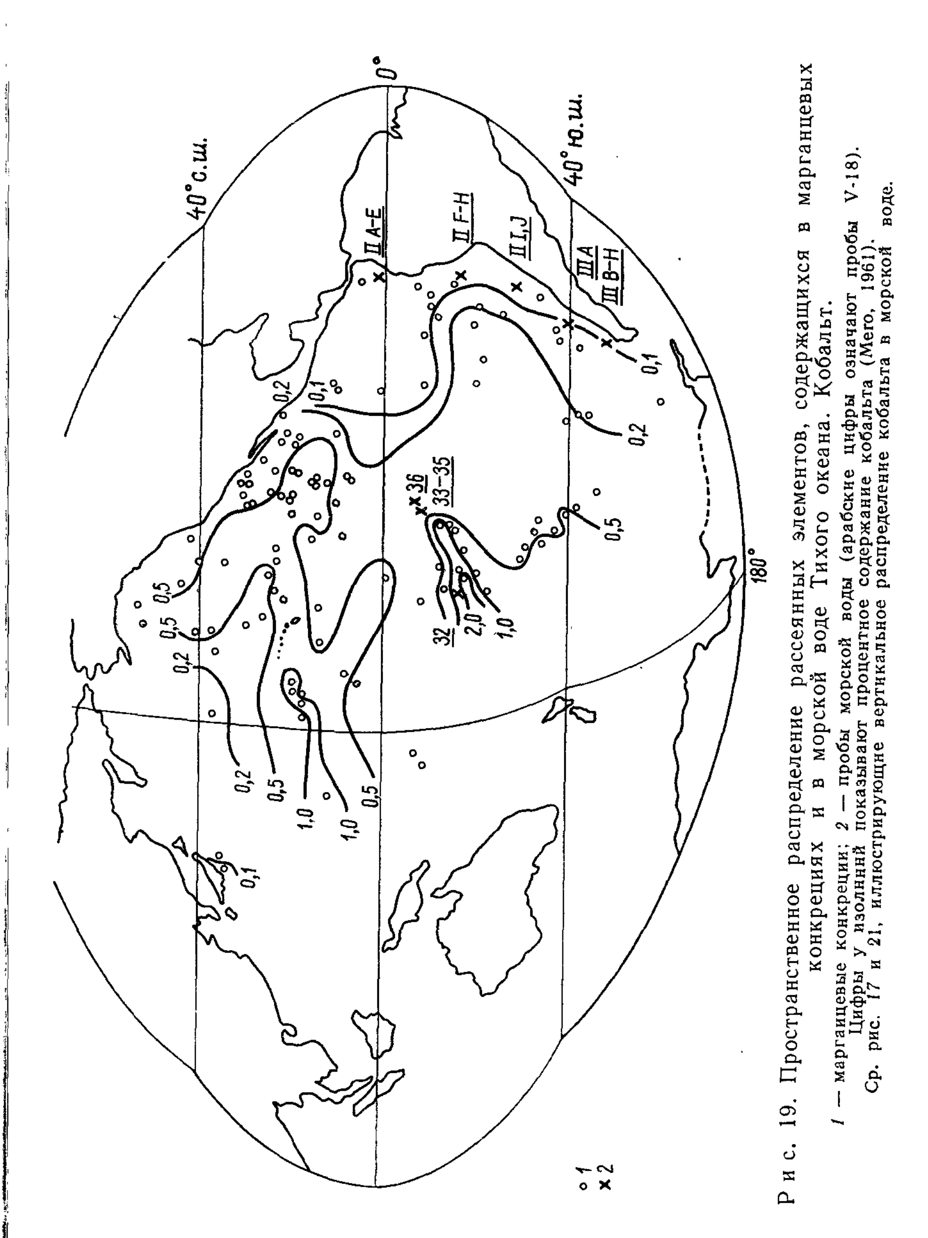


Рис. 19. Пространственное распределение рассеянных элементов, содержащихся в марганцевых конкрециях и в морской воде Тихого океана. Кобальт.

1 — марганцевые конкреции; 2 — пробы морской воды (арабские цифры означают пробы V-18). Цифры у изолиний показывают процентное содержание кобальта (Mero, 1961). Ср. рис. 17 и 21, иллюстрирующие вертикальное распределение кобальта в морской воде.

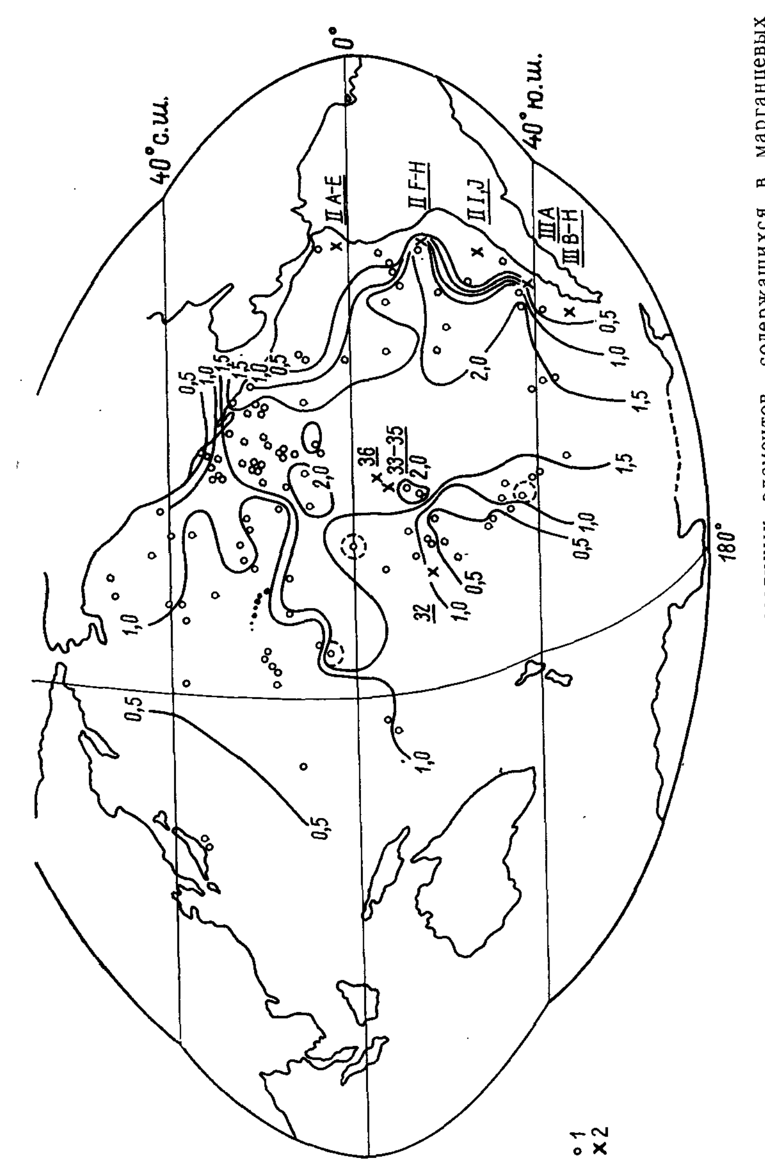


Рис. 20. Пространственное распределение рассеянных элементов, содержащихся в марганцевых конкрециях и в морской воде Тихого океана. Никель.

1 — марганцевые конкреции; 2 — пробы морской воды (арабские цифры означают пробы V-18). Цифры у изолиний означают процентное содержание никеля (Меро, 1961).

Ср. рис. 21 и табл. 5, где показано вертикальное распределение и даны величины концентраций никеля в морской воде.

цесс поставки в бассейн невыветрелого тонкозернистого материала горных пород ледниками, не привлекал к себе серьезного внимания как геохимический агент. Поскольку наиболее значительные масштабы проявления этого процесса характерны для Антарктики, наше рассмотрение будет ограничено этой областью.

Антарктический континент характеризуется почти полным отсутствием речного стока, крайне слабым развитием химического выветривания и, напротив, грандиозным перемещением ледников к океану и связанной с этим эрозией. Участки океана, окружающие этот континент, отличаются пышным развитием фитопланктона (Лисицин, 1962). Считая, что отсутствие речного стока и химического выветривания сочетается с широким площадным распространением антарктических ледников, можно допустить, что состав поступающего в море материала полностью соответствует среднему составу вещества земной коры. Вначале целесообразно рассмотреть влияние переносимого льдами материала на концентрацию кремнезема, поскольку в океанах хорошо изучены особенности распределения этого компонента. Выводы, сделанные для кремнезема, можно будет применить при обсуждении вопроса о распределении ряда рассеянных элементов.

Евтеев (1959) на основе измерения скорости перемещения моренных льдов подсчитал, что ежегодно с Антарктического континента эродируется 0,69 *км*³ материала (при плотности, равной 3, этому количеству соответствует 2×10^{15} *г* вещества пород или $1,4 \times 10^{15}$ *г* SiO_2). Сейсмические исследования других районов (Behrendt, 1963; Bentley, Ostenso, 1961; Bentley, 1962) показывают, что эта оценка, по всей видимости, является разумно умеренной.

Материал, поступивший в Южный океан, переносится далее в форме гляциальных морских осадков, диатомовых осадков, а также перемещается к северу в виде растворенных в морской воде веществ.

На основе данных Лисицина (1961, 1962), для рассматриваемой области подсчитано, что ежегодно здесь отлагается $0,8 \times 10^{15}$ *г* гляциальных морских осадков и $0,6 \times 10^{15}$ *г* диатомовых илов (что соответственно эквивалентно ежегодному осаждению $0,5 \times 10^{15}$ и $0,3 \times 10^{15}$ *г* SiO_2).

Согласно исследованиям Носса (Knauss, 1962), в Тихом океане ниже изобаты 2500 *м* в направлении с юга на север происходит перемещение водных масс со скоростью $(15—25) \times 10^6 м^3/сек$. По данным Клауса (Clowes, 1938), в водах Тихого океана глубже 2500 *м* наблюдается двухкратное увеличение концентрации кремнекислоты по сравнению с водами, находящимися выше 2500 *м*. Приняв, что примерная устойчивая разность между концентрациями SiO_2 равна 1000 $мг/м^3$, можно подсчитать величину ежегодного

выноса кремнезема: она составляет (0,5—0,8) × 10^5 *г* SiO_2 в год. Подсчеты объема выноса, выполненные на основе данных Корта (Kort, 1962) о переносимых объемах, дают более высокие значения.

В табл. 12 приводятся цифры баланса кремнезема для Антарктики. Не следует придавать слишком серьезное значение соответствию полученных величин поступления и выноса, поскольку принятые для расчета средние значения различных параметров отличаются некоторой неопределенностью. Важно лишь, что порядок полученных величин является верным. Но, несмотря на известные неопределенности, нельзя не сделать вывода, что из Антарктического океана все же происходит вынос кремнезема. Более того, объем поступающего гляциального материала отчетливо восполняет (судя по порядку величин) выносимые количества.

При измельчении в течение часа 11 наиболее распространенных силикатных минералов в дистиллированной воде в раствор переходит в среднем 10 *мг/л* Si (Keller, Balgord, Reesman, 1963). Эта величина значительно выше любой известной концентрации для антарктических вод. Отмечается также, что при этом происходит растворение ряда рассеянных элементов, включая марганец и кобальт, концентрации которых достигают нескольких микрограммов на литр. Помимо неорганического растворения, разложение материала исходных пород может происходить в результате органических реакций; освободившиеся при этом компоненты переходят в воды Южного океана. Работами ряда авторов (Murray, Irvine, 1890—1891; Вернадский, 1940; Coupin, 1922; Виноградов и Бойченко, 1942; Виноградов, 1953) показано, что кремнезем, содержащийся в каолине, различных глинах и полевых шпатах, может усваиваться диатомовыми. Возможно также, что эти организмы способны разрушать и менее устойчивые минералы.

Таблица 12

Баланс кремнезема для Антарктики, SiO_2 *г/год*

Потенциально возможное количество кремнезема при ледовом антарктическом стоке	1,4×10^{15}
Кремнезем, выносимый в виде гляциальных морских осадков	0,5×10^{15}
Кремнезем, выносимый в виде диатомовых илов	0,8×10^{15}
Кремнезем, перемещаемый агентами переноса, действующими в меридиональном направлении	0,5—0,8×10^{15}

Легкость, с которой кремнекислота, содержащаяся в веществе породы, может переходить в раствор при неорганическом растворении и вследствие воздействия диатомовых, очевидно, является в значительной мере функцией размера зернистости.

И хотя нет сведений о величине зернистости гляциального материала, представленного обломочками пород, однако содержание тонко измельченных пород в гляциальных морских осадках довольно значительно (Philippi, 1910; Лисицин, 1960).

Если происходит экстракция кремнезема из вещества исходных пород, то состав морской воды будет также изменяться и при ее взаимодействии с остаточными компонентами в соответствии с относительными уровнями их концентрации в веществе породы и в морской воде. В конечном счете состав остаточного вещества породы определится процессами выноса, который зависит от химических характеристик различных элементов. В табл. 13 приводятся величины отношений средней концентрации сравнительно распространенных элементов в земной коре к средней их концентрации в морской воде, нормализованных относительно кремнезема [1]. Концентрации элементов, относительно более распространенных в морской воде, чем в осредненном веществе земной коры, мало изменяются при растворении материала пород. И напротив, если содержания элементов в породах высоки, а в морской воде сравнительно низки, то влияние такого взаимодействия весьма велико. Исключение составляют лишь элементы, наиболее быстро удаляемые из морской воды вследствие гидролиза. Таким образом, эту гипотезу не опровергает отсутствие необычайно больших количеств растворенного или взвешенного глинозема в море Уэдделла (Sackett, Arrhenius, 1962).

Подавляющая часть поступающего материала непосредственно осаждается. Таким образом, после седиментации элементы, оставшиеся от растворения минералов, будут разубоживаться значительно большими количествами материала непереработанных пород и поэтому не будут отчетливо проявляться в этом осадке.

Рассматривая среднюю группу элементов, интересно отметить, что если кремнезем поступает в количествах, втрое повышающих концентрацию этого компонента (процессы удаления элементов не учитываются), то средние концентрации ванадия и кобальта в океанской воде увеличатся по меньшей мере соответственно в 1,5 и 1,2 раза. При этом допускается, что весь ванадий и кобальт участвуют в этих процессах. В антарктической воде Южной Атлантики концентрация ванадия не более чем на 10% выше по сравнению с водой центральной части Тихого океана (Sugawara, Кеп, статья представлена в «IUGG», 1963); однако содержание кобальта в тех

[1] Под термином «нормализация» авторы понимают приведение концентрации некоторого элемента к содержанию кремнезема. Иными словами, содержания в осредненном веществе земной коры и в средней морской воде поделены на соответствующие концентрации кремнезема.— *Прим. перев.*

же водах в два раза выше, чем в глубоких водах Северной Атлантики. Количество фосфора и никеля в антарктической воде, очевидно, также выше, чем это допускается на основе принятой схемы.

Удаление элементов в прибрежных условиях

Из рассмотрения градиентов концентрации кобальта, никеля, в меньшей степени серебра и распределения речного стока явствует, что растворенный материал рек не играет существенной роли в балансе этих элементов в Мировом океане. Справедливость этого вывода подтверждается данными, свидетельствующими о существовании механизма удаления речными водами приносимых морем растворенных металлов.

Если перемешивание океанских вод совершалось бы за такое короткое время, что достаточные количества морской воды проходили через участки формирования сульфидов, то концентрации серебра в морской воде должны были бы контролироваться осаждением этого элемента в форме сульфида (Krauskopf, 1956). В действительности же время перемешивания океанских вод не имеет отношения к рассматриваемому вопросу, поскольку выносимое реками серебро может быть удалено, прежде чем произойдет смешение несущих этот элемент вод с океаном. И лишь в тех случаях, когда важную роль играет глубоководный источник серебра, должно происходить удаление этого элемента в самом океане, для того чтобы поддержать его концентрации на наблюдаемом уровне.

Имеющиеся данные о проливе Лонг-Айленд (см. рис. 18) показывают, что удаление серебра может происходить в обстановке,

Таблица 13

Отношения концентраций элементов в осредненном веществе земной коры [1]) к их концентрации в средней морской воде [2]), нормализованных относительно кремнезема

Al	700	Mn	3	Mo	0,0009
Zr	150	Pb	1	K	0,0008
Fe	70	Cr	1	Ag	0,0007
Ti	40	Si	1	Sr	0,0004
		V	0,5	Mg	0,00009
		Ba	0,5	I	0,00008
		Co	0,4	Na	0,00002
		P	0,1	S	0,00001
		Ni	0,1	Cl	$7,5\times10^{-9}$

[1]) См. работу Турекьяна (Turekian, 1960). Модель «А»: за основу приняты относительные проценты изверженных пород, обнаженных на поверхности.

[2]) Средние величины концентраций в морской воде взяты из настоящей работы и работы Голдберга (Goldberg, 1961).

где имеется сероводород. Кроме того, серебро, кобальт и никель концентрируются организмами и органическими остатками (Krauskopf, 1956; Black, Mitchell, 1952; I. Noddack, W. Noddack, 1940). Поскольку на небольших глубинах пролива Лонг-Айленд происходит неполная регенерация органических остатков, то значительные количества имеющихся органических остатков (Riley, 1959) могут сыграть значительную роль в процессах удаления серебра из воды; затем этот элемент фиксируется в форме сульфида в донных осадках.

Концентрации кобальта и никеля в водах пролива Лонг-Айленд оказались сравнительно более низкими в Северной Атлантике. Таким образом, можно считать, что этот пролив является участком, где происходит удаление рассматриваемых элементов из морских вод. Выше уже упоминалось, что пролив Лонг-Айленд характеризуется большим количеством органических остатков. Это позволяет считать, что удаление элементов здесь происходит вследствие органических реакций (Krauskopf, 1956).

Те количества серебра, кобальта и никеля, которые добавляются к прибрежным осадкам, не вызывают ощутимого изменения концентраций этих элементов, непосредственно ассоциирующих с обломочной частью подобных осадков.

Удаление элементов в условиях глубокого моря

На основе изучения концентраций кобальта и скоростей накопления осадков в колонке грунтов (Lamont A 180-74) Кэрр и Турекьян пришли к выводам, подтвердившимся настоящими исследованиями, что бóльшая часть кобальта, приносимого реками, удаляется из вод близ побережий континентов. В работах Ведеполя (Wedepoul, 1960), Кэрра и Турекьяна (Carr, Turekian, 1961) полагалось, что компоненты, не связанные с терригенной частью осадка, поступали на дно Атлантического и Тихого океанов с постоянной скоростью. Эти авторы использовали относительную концентрацию кобальта в глубоководных морских осадках этих двух океанов для расчета скоростей накопления глинистой фракции в глубоководных атлантических осадках сравнительно с подобными осадками Тихого океана. Если же признать, что в тихоокеанских осадках может присутствовать кобальт вулканического происхождения, то подобные расчеты не имеют смысла. Приводимые в работе Турекьяна (Turekian, 1962) данные по колонке осадков из экваториальной части Атлантического океана показывают, что, хотя в Атлантику поступает 60% всех растворенных твердых веществ, в этом океане удаляются лишь крайне ничтожные количества кобальта и никеля, не связанных с терригенными компонентами. В Тихом же океане подавляющие количества кобальта и никеля удаляются при их

взаимодействии с окислами марганца (Mero, 1961, 1962; Bonatti, Nayudu, 1964; Arrhenius, Mero, Korkisch, 1964; Arrhenius, Bonatti, 1964), рассеянными в осадках или присутствующими в форме конкреций (Goldberg, Arrhenius, 1958). Удаление серебра при осаждении окиси марганца незначительно (Mero, 1961). И вообще известно крайне мало данных, свидетельствующих об удалении значительных количеств серебра в каких-либо участках открытого моря. Этот вывод, как уже отмечалось, подтверждается фактами реального существования механизма удаления элементов в прибрежных участках и высокими концентрациями серебра в осадочных породах континентального происхождения по сравнению со средним содержанием этого элемента в веществе земной коры.

Поскольку организмы способны аккумулировать серебро, кобальт и никель, то можно ожидать, что в процессе выведения этих элементов, например бария, из морской воды наиболее важную роль играет органическое их удаление (Chow, Goldberg, 1960; Arrhenius, Bonatti, 1964). В результате органических реакций, очевидно, происходит изменение состава морской воды в областях высокой продуктивности (см. ниже), однако в то же время нет никаких данных, позволяющих считать, что этим способом непрерывно удаляются значительные количества элементов, накапливающихся в виде глубоководных осадков.

Изменение концентрации внутри бассейнов

При рассмотрении процессов поступления и удаления серебра, кобальта и никеля должного объяснения не получили две тесно связанные особенности их распределения. Так, в некоторых областях высокой органической продуктивности относительно большие концентрации этих элементов характеризуются тенденцией возрастания с глубиной. В этом разделе статьи рассматривается механизм, приводящий к таким изменениям концентраций без непосредственного поступления либо удаления этих элементов из океана.

Отсутствие данных о существовании механизмов значительного привноса и удаления дает основание считать, что серебро, принесенное в открытое море, пребывает в этой области длительное время. Имеющиеся материалы об относительно быстрых темпах перемешивания океанских вод позволяют предположить существование весьма равномерного распределения серебра в океане. И все же, как было показано выше (стр. 400—401), в действительности наблюдались значительные региональные вариации концентраций серебра. Высокие величины концентраций серебра были установлены в пяти областях океана: близ западного побережья Северной Африки, близ западного побережья Южной Африки, близ западного

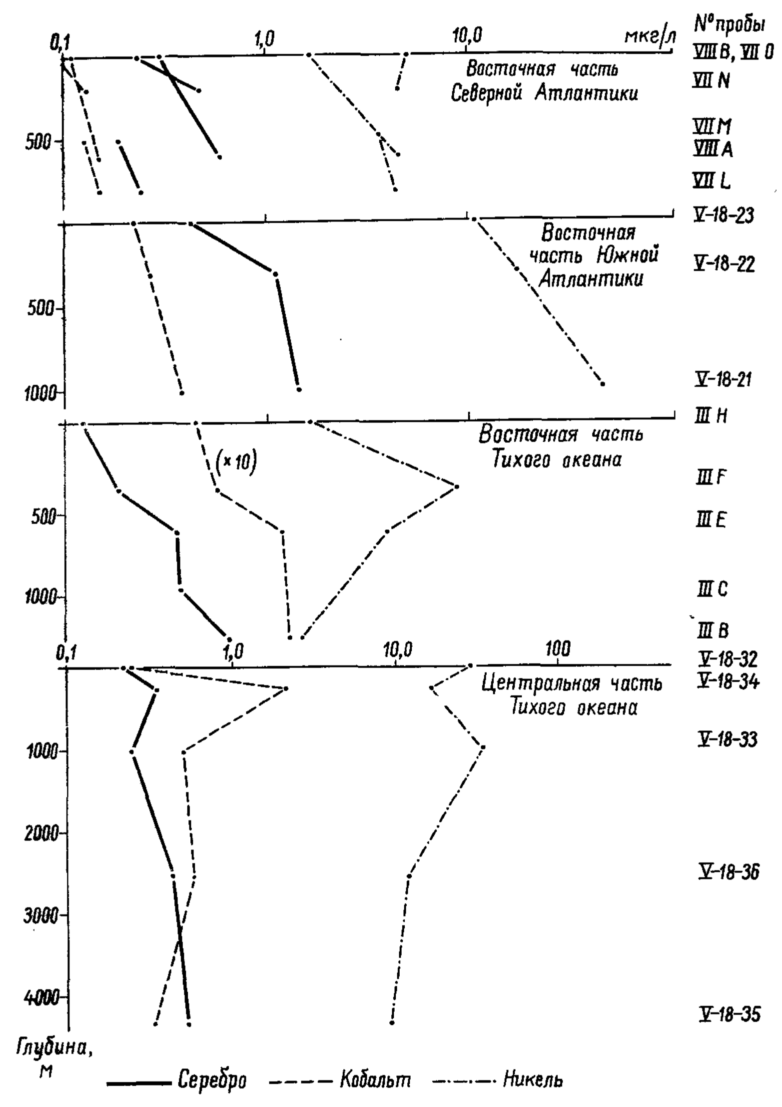


Рис. 21. Вертикальное распределение серебра, кобальта, никеля в областях высокой органической продуктивности.

побережья южной части Чили, в центральной части Тихого океана около экватора и в восточной части Индийского океана. Интересно отметить, что лишь в последней области не наблюдается связи относительно высоких концентраций серебра с восходящими, богатыми питательными веществами водами, сопровождаемыми высокой органической продуктивностью. На рис. 21 изображена тенденция возрастания концентраций серебра с глубиной в областях высокой продуктивности: величины концентраций на различных глубинах одного и того же района соединены сплошными линиями. Несмотря на то что на одинаковой глубине не всегда наблюдаются одни и те же концентрации, тем не менее нанесенные на рисунок 12 пар проб показывают, что лишь одна из них нарушает общую тенденцию возрастания концентраций с глубиной. Подобные соотношения кажутся значительными при сопоставлении этих проб с 36 парами проб со всех остальных изученных станций. В этих образцах концентрации серебра возрастают с глубиной в 17 парах проб и, напротив, понижаются в 19 парах. Такие изменения можно было бы ожидать там, где интенсивное вертикальное перемещение вод не влияло на распределение серебра. На существование необычного вертикального переноса, например для антарктических вод в открытой части океана близ Чили, указывает наличие высокой активности Cs^{137} и Sr^{90} ниже глубин 1000 *м* (Rocco, Broecker, 1963).

Выше упоминалось, что в океане может происходить концентрирование элементов организмами. Для объяснения этого процесса предлагается следующая модель: вода, располагающаяся ниже поверхностного слоя, может быть слабо обогащена серебром. Примерно таким же образом в этой воде концентрируются фосфор и кремнезем вследствие удаления их из поверхностных слоев. Затем восходящие течения выносят обогащенные этими элементами воды вдоль восточных пограничных зон, а в центральной части Тихого океана — вдоль зон экваториальной дивергенции. Высокая органическая продуктивность является следствием наличия в воде питательных веществ; образующиеся в таких водах соединения поступают обратно в воды, переносимые восходящими течениями; это в свою очередь позволяет водам, обедненным рассматриваемыми компонентами, уноситься поверхностными течениями. Протекающая на глубине регенерация препятствует удалению компонентов в результате седиментации. В сущности, организмы играют роль фильтров, приводящих к повышению концентрации серебра в воде. Подобный характер взаимодействия организмов с водой является относительно постоянной особенностью определенных частей океана. Если бы было достигнуто устойчивое состояние, то существование таких локальных резервуаров находилось бы в соответствии с общим временем пребывания в них серебра, поскольку для

этих областей несостоятельно допущение о полном перемешивании вод.

В результате этих процессов происходит лишь простое изменение распределения серебра в океане. При этом совершенно необязательно делать предположения о необычных темпах поступления и удаления серебра, хотя, несомненно, было бы интересно изучить осадки, залегающие под этими зонами восходящих течений, чтобы убедиться, действительно ли в них присутствуют высокие количества серебра.

Выше отмечалось, что никель и кобальт также интенсивно концентрируются организмами, и поэтому можно полагать, что их поведение в областях высокой продуктивности аналогично серебру. В целях наглядного сравнения на рис. 21 графически изображено вертикальное распределение кобальта и никеля. Для трех из четырех областей высокой продуктивности картина распределения кобальта очень хорошо согласуется с распределением серебра; для никеля подобное соответствие выражено менее отчетливо. Участки профилей, где наблюдается незакономерное хаотическое распределение кобальта и никеля, совпадают с местонахождениями марганцевых конкреций, в которых наблюдаются высокие концентрации этих элементов (см. рис. 19 и 20). Подобное эрратическое распределение можно попытаться объяснить направленными вниз пертурбационными перемещениями вод близ вулканических источников, поставлявших эти элементы. Но для такого вывода на сегодня имеется слишком мало данных.

Выводы

Результаты проведенного исследования приводятся в обобщенном виде на стр. 417. На основании полученных данных сделана оценка относительной важности шести механизмов, контролирующих распределение концентраций рассеянных элементов в океане. Континентальный сток, по всей видимости, имеет подчиненное значение в балансе кобальта, никеля и, возможно, серебра; однако этот тип стока может играть важную роль для рассеянных элементов, характеризующихся более равномерным распределением в океане. В центральной части Тихого океана из вулканических очагов поступают, очевидно, столь значительные количества кобальта и никеля, что они влияют на изменение концентраций этих элементов в располагающихся выше водах. Возможно также, что эти количества столь велики, что никель и кобальт вулканического происхождения доминируют в общем океанском балансе этих элементов. Количества невыветрелого материала пород, поставляемого в океан антарктическими ледниками, вполне достаточно

для объяснения тех масс кремнезема, которые удаляются в результате диатомовой седиментации из Южного океана, а также переносятся в растворах в меридиональном направлении. Такой материал является потенциально важным источником для ряда рассеянных элементов. Однако в настоящее время нельзя исключить и совершенно противоположную интерпретацию этих данных.

Малая роль континентального стока в океанском балансе серебра, кобальта и никеля может быть объяснена действием механизмов удаления этих элементов в прибрежных участках. Полагается, что органические реакции имеют значение в процессах удаления этих элементов в тех условиях, где регенерация органического вещества в самой воде неполностью завершена. Однако удаление серебра может происходить не только с участием органического вещества, немаловажную роль играет в этих процессах фиксация данного элемента в сульфидной форме. В открытых частях океана подавляющие количества кобальта и никеля удаляются вследствие соосаждения их с окисью марганца. В то же время не установлено сколько-нибудь очевидного механизма удаления значительных количеств серебра из вод открытых частей океана.

И хотя органические реакции, по всей видимости, имеют второстепенное значение для постоянного удаления кобальта, никеля и серебра из глубоководных участков моря, воздействия таких реакций все же вполне достаточно, чтобы существенно контролировать распределение этих элементов в областях высокой органической продуктивности.

ЛИТЕРАТУРА

Arrhenius G., Bonatti E., 1964. Neptunism and vulcanism in the ocean. См. E. Koczy, M. Sears (Editors), Progress in Oceanography, 1964.

Arrhenius G., Mero J., Korkisch J., 1964. Origin of oceanic manganese minerals, «Science», 144, № 3615, p. 170—173.

Bate L. C., Leddicotte G. W., 1961. The Radiochemistry of Cobalt, Natl. Acad. Sci.-Natl. Research Council, Nucl. Sci. Ser. NAS-NS 3041.

Behrendt J. C., 1963. Seismic measurements on the ice sheet of the Antarctic Peninsula, «J. Geophys. Res.», 68, p. 5973—5990.

Bentley C. R., 1962. Glacial and subglacial geography of Antarctica, Antarctic Research, Geophysical Monograph 7, American Geophysical Union, Washington.

Bentley C. R., Ostenso N. A., 1961. Glacial and subglacial topography of West Antarctica, «J. Glaciol.», 3, p. 882—911.

Biscaye P. E., 1964. Mineralogy and sedimentation of the deep-sea sediment fine fraction in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans, Ph. D. Thesis, Yale University.

Black W. A., Mitchell R. L., 1952. Trace elements in the common brown algae and in seawater, «J. Mar. Biol. Ass., U.K.», 30, p. 575—584.

Бойченко Е. А., Виноградов А. П., 1942. Разложение каолина диатомовыми, «Докл. АН СССР», 37, стр. 135.

Bolter Ernst, Turekian K. K., Schutz D. F., 1964. The distribution of rubidium, cesium and barium in the oceans, «Geochim. et Cosmochim Acta», 28, p. 1459—1466.

Bonatti Enrico, 1963. Zeolites in Pacific pelagic sediments, «Trans. N.Y. Acad. Sci., ser. II», 25, p. 938—948.

Bonatti Enrico, Nayudu Y. R., 1964. The origin of manganese nodules on the ocean floor (в печати).

Brandi W. R., Buyok E. G., Lewis L. L., Melnick L. M., 1961. Anion exchange separation of zirconium, titanium, niobium, tantalum, tungsten and molybdenum, «Analyt. Chem.», 33, p. 1275—1278.

Вернадский В. И., 1940. Очерки геохимии, 1922—1932. Изд. АН СССР, М.— Л.

Caldwell W. E., 1938. Gold content of seawater, «J. Chem. Educ.», 15, p. 507—510.

Carr M. H., Turekian K. K., 1961. The geochemistry of cobalt, «Geochim. et Cosmochim. Acta», 23, p. 9—60.

Chow T. J., Goldberg E. D., 1960. On the marine geochemistry of barium, «Geochim. et Cosmochim. Acta», 20, p. 192—198.

Chow T. J., Thompson T. G., 1955. Flame photometric determination of strontium in seawater, «Analyt. Chem.», 27, p. 18—21.

Clowes A. J., 1938. Phosphate and silicate in the Southern Ocean, «Discovery Report», 19, p. 1—120.

Coupin Henri, 1922. Sur l'origine de la carapace siliceuse des Diatomées, «C. R. Acad. Sci.», 175, Paris, p. 1226.

Dixon W. J., Massey F. J. Jr., 1957. Introduction to Statistical Analysis, McGraw-Hill, New York.

Евтеев С. А., 1959. Определение количества моренного материала, выносимого леднками Восточно-Антарктического побережья, «Информационный бюллетень Советской Антарктической экспедиции», 11, стр. 14—16.

Ernst T., Hörrmann H., 1936. Bestimmung von Vanadium, Nickel und Molybdän im Merrwasser, «Ges. d. Wiss. Nachrichten. Math.-Phys. Kl. Fachgr. IV, N.F.», Bd. 1, № 16, S. 205—208.

Fabricand B. P., Sawyer R. R., Unger S. G., Alder S., 1962. Trace metal concentrations in the ocean by atomic absorption spectroscopy, «Geochim. et Cosmochim. Acta», 26, p. 1023—1027.

Fukal R., Meinke W. W., 1959. Trace analysis of marine organisms: A comparison of activation analysis and conventional methods, «Limnol. Oceanogr.», 4, p. 398—408.

Gerard R., Ewing M., 1961. A large volume water sampler, «Deep-Sea Res.», 8, p. 298—301.

Goldberg E. D., 1961. Marine geochemistry, «Ann. Rev. Phys. Chem.», 12, p. 29—48.

Goldberg E. D., Arrhenius G. O. S., 1958. Chemistry of Pacific pelagic sediments, «Geochim. et Cosmochim. Acta», 13, p. 153—212.

Goldberg E. D., Brown H. S., 1950. Radiometric determination of gold and rhenium, «Analyt. Chem.», 22, p. 308—311.

Goldschmidt V. M., 1937. The principles and distribution of chemical elements in minerals and rocks, «J. Chem. Soc.», 1937, p. 655—673.

Goldschmidt V. M., Strock L. W., 1935. Zur Geochemie des Selens II, «Ges. d. Wiss. Nachrichten Math.-Phys. Kl. Fachgr. IV, N.F.», Bd. 1, № 11, S. 123—142.

Haber F., 1927. Das Gold im Meerwasser, «Z. Angew. Chem.», 40, S. 303.
Haber F., 1928. Das Gold im Meere, «Z. Ges. F. Erdkunde», Berlin Erganzungsheft III, S. 1—12.
Harvey H. W., 1955. The Chemistry and Fertility of Sea Waters, Cambridge University Press, London.
Hillebrand W. F., Lundell G. E. F., Bright H. A., Hoffman J. I., 1953. Applied Inorganic Analysis (ed. 2), Wiley, New York.
Hummel R. W., 1957. Determination of gold in sea water by radioactivation analysis, «Analyst», 82, p. 483—488.
Ishibashi M., 1953. Studies on minute elements in seawater, «Rec. Oceanogr. Works, Japan 1 (1) New ser.», 88.
Ishibashi M., Shigematsu T., Nakagawa Y., 1951. Quantitative determination of nickel and cobalt in seawater, «Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.», 26, p. 68.
Ishibashi M., Shigematsu T., Nakagawa Y., 1953. Determination of selenium in seawater, «Rec. Oceanogr. Works, Japan 1 (2) New ser.», 44.
Ishibashi M., Yamamoto T., Hara T., 1959. On a method for separating rubidium and cesium from potassium, «Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.», 37, p. 159—166.
Keller W. D., Balgord W. D., Reesman A. L., 1963. Dissolved products of artificially pulverized silicate minerals and rocks, pt. I, «J. Sed. Petrol.», 33, p. 191—204.
Kemp D. M., Smales A. A., 1960. The determination of scandium in rocks and meteorites by neutron-activation analysis, «Analyt. Chim. Acta», 23, p. 410—418.
Knauss J. A., 1962. On some aspects of the deep circulation of the Pacific, «J. Geophys. Res.», 67, p. 3943—3954.
Kort V. G., 1962. On heat exchange of the Antarctic waters, Antarctic Research, Geophys. Monograph 7, American Geophysical Union, Washington.
Krauskopf K. B., 1956. Factors controlling the concentration of thirteen rare metals in seawater, «Geochim. et Cosmochim. Acta», 9, p. 1—32B.
Lai M. G., Weiss H. V., 1962. Cocrystallization of ultramicro quantities of elements with thionalid: Determination of silver in seawater, «Analyt. Chem.», 34, p. 1012—1015.
Laevastu T., Thompson T. G. The determination and occurrence of nickel in seawater, marine organisms, and sediments, «J. Conseil», 21, p. 125—143.
Leliaert G., Eeckhaut J., 1957. Investigation of chemical separation methods for Ca and Sr, etc., «Analyt. Chim. Acta», 16, p. 311—320.
Lisitzin A. P., 1960. Sedimentation in southern parts of the Indian and Pacific Oceans, Int. Geol. Congress, XXI Session, Dokl. Sov. Geol., p. 69—87.
Lisitzin A. P., 1962. Bottom sediments of the Antarctic, Antarctic Research, Geophysical Monograph 7, American Geophysical Union, Washington.
Livingstone D. A., 1963. Chemical composition of rivers and lakes: Data of Geochemistry (ed. 6), U.S. Geol. Survey Prof. Paper 440-G.
Lyman John, 1959. Chemical Considerations: Physical and Chemical Properties of Sea Water, Natl. Acad. Sci.-Natl. Research Council, Publ. 600, p. 87—91.
Maeck W. J., 1961. The Radiochemistry of Antimony, Natl. Acad. Sci.-Natl. Research Council, Nuclear Sci. Ser. NAS-NS 3033.
Maeck W. J., Kussy M. E., Rein J. E., 1962. Solvant extraction method for the radiochemical determination of chromium, «Analyt. Chem.», 34, p. 1602—1604.

Малюга Д. П., 1945. Содержание меди, никеля, кобальта и других элементов семейства железа в природных водах, «Докл. АН СССР», 48, № 2, стр. 113—116.
Mero J. L., 1961. Manganese nodules on the ocean floor, Manuscript, Inst. Marine Resources, Dept. Mineral Technology, Univ. of California.
Mero J. L., 1962. Ocean-floor manganese nodules, «Econ. Geol.», 57, p. 747—767.
Merz E., 1962. The determination of hafnium and zirconium in meteorites by neutron activation analysis, «Geochim. et Cosmochim. Acta», 26, p. 347—349.
Montgomery H. A. C., 1960. The use of ethylenediaminetetra-acetic acid in the separation of radioactive barium and strontium, «Analyst», 85, p. 524—526.
Murray J., Irvine R., 1890—1891. On silica and the siliceous remains of organisms in modern seas, «Proc. Roy. Soc. Edinb.», 18, p. 229.
Noddack I., Noddack W., 1940. Die Haufigkeiten der Schwermetalle in Meerestieren, «Ark. Zool.», Bd 32A, S. 1—35.
Philippi E., 1910. Die Grundproben der Deutschen Sudpolar Expedeten 1901—1903 (2), Geographie und Geologie, pt. 6, S. 411—616.
Putnam C. L., 1953. The gold content of sea water, «J. Chem. Educ.», 30, p. 576—579.
Rex R. W., Goldberg E. D., 1962. Interchange properties between sea and air: Solubles. См. M. N. Hill (Editor), The Seas, 1, Interscience, New York.
Riley G. A., 1956. Oceanography of Long Island Sound, 1952—1954, II — Physical oceanography, «Bull. Bingham Oceangr. Coll.», 15, p. 15—46.
Riley G. A., 1959. Note on particulate matter in Long Island Sound: Oceanography of Long Island Sound, «Bull. Bingham Oceanogr. Coll.», 17 (article 1), p. 83—85.
Rocco G. G., Broecker W. S., 1963. The vertical distribution of cesium 137 and strontium 90 in the oceans, «J. Geophys. Res.», 68, p. 4501—4512.
Rochford D. J., 1958. Characteristics and flow paths of the intermediate depth waters of the southeast Indian Ocean, «J. Mar. Res.», 17, p. 483—503.
Sackett W. M., Arrhenius G., 1962. Distribution of aluminum species in the hydrosphere, I — Aluminum in the ocean, «Geochim. et Cosmochim. Acta», 26, p. 955—968.
Schutz D. F., 1964. The geographical and vertical distribution of several trace elements in sea water, Ph. D. thesis, Yale University.
Stark W., 1943. Über die Goldfuhrung der Meere, «Helv. Chem. Acta», 26, S. 424—441.
Steinberg E. P., 1960. The Radiochemistry of Zirconium and Hafnium, Natl. Acad. Sci.-Natl. Research Council, Nuclear Sci. Ser. NAS-NS 3011.
Sverdrup H. U., Johnston M. W., Fleming R. H., 1942. The Oceans, Prentice-Hall, New York.
Thompson T. G., Laevastu T., 1960. Determination and occurrence of cobalt in seawater, «J. Mar. Res.», 18, p. 189—193.
Turekian K. K., 1960. Elements (Geochemical distribution), McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology, McGraw-Hill, New York, p. 549—552.
Turekian K. K., 1962. Rates of accumulation of several trace elements in a carbonate-rich Atlantic deep-sea core (abs.), «Geol. Soc. Amer. Special Paper», 68, p. 287.
Turekian K. K., 1964. The marine geochemistry of strontium, «Geochim. et Cosmochim. Acta», 28, p. 1479—1496.
Vinogradov A. P., 1953. The elementary chemical composition of marine organisms, Sears Foundation for Mar. Res. Memoir II, New Haven.

W e d e p o h l K. H., 1960. Spurenanalytische Untersuchungen an Tiefseetonen aus dem Atlantik, «Geochim. er Cosmochim. Acta», 18, p. 200—231.

W e i s s H. V., L a i M. G., 1963. Cocrystallization of ultramicro quantities of elements with 2-mercaptobenzimidazole: Determination of gold in seawater, «Analyt. Chim. Acta», 28, p. 242—248.

W e i s s H. V., R e e d J. A., 1960. Determination of cobalt in seawater, «J. Mar. Res.», 18, p. 185—188.

W ü s t G., 1957. Quantitative Untersuchungen zur Statik und Dynamik des Atlantischen Ozeans, «Wiss. Ergeb. Deutsch. Atlant. Exped. ...«Meteor», 1925—1927», 6 (2), S. 1—420.

Y o u n g E. C., S m i t h D. G., 1959. The chemical composition of seawater in the vicinity of the Atlantic provinces of Canada, «J. Fish. Res. Bd., Canada», 16 (1), p. 7—12.

Дж. Меро

МИНЕРАЛЬНЫЕ БОГАТСТВА ОКЕАНА

Редактор *Л. Бабинцева*
Художник *В. Еремин*
Художественный редактор *Л. Шканов*
Технические редакторы *Я. Барская* и *Л.Шупейко*
Корректоры *В. Клокова* и *Г. Артемьева*

Сдано в производство 9.X 1968 г. Подписано к печати 27.V 1969 г. Бумага 60×90¹/₁₆ = 13,75 бум. л. 27,5 печ. л. Уч.-изд. л. 25,56. Изд. № 11/7611. Цена 2 р. 32 к. Зак. 572

Издательство «Прогресс»
Комитета по печати при Совете Министров СССР
Москва, Г-21, Зубовский бульвар, 21

Московская типография № 16 Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР
Москва, Трехпрудный пер., 9

СПИСОК ОПЕЧАТОК

в книге Дж. Меро «Минеральные богатства океана»

Стр.	*Строка*	*Напечатано*	*Следует читать*
313	8 сверху	Так, США особым решением сдали в аренду компании «Колльер кэрбон энд кэмикл» около банки Фортимайл. Эта площадь находится примерно в 40 милях 30 000 акров строго на запад от Сан-Диего и отделяется от Калифорнийского побережья впадиной, глубина которой превышает 1000 фатомов.	Так, США особым решением сдали в аренду компании «Колльер кэрбон энд кэмикл» около 30 000 акров банки Фортимайл. Эта площадь находится примерно в 40 милях строго на запад от Сан-Диего и отделяется от Калифорнийского побережья впадиной, глубина которой превышает 1000 фатомов.